Tome 44 — N° 8-9 — Août-Septembre 1947

Revue mensuelle

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE ET DE PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE

SOMMAIRE

PUBLICATION DE LA
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE
Direction, Rédaction et Administration
Institut de Chimie, 11, rue Pierre Curie, Paris

Les prochains numéros du Journal contiendront les mémoires suivants :

R. Pinoir et *J. Pouradier.* — Action des ultrasons sur les couches sensibles.
R. Pinoir. — Mesures relatives de l'énergie ultrasonne dans l'eau.
Bachelet et *Cheylan.* — Recherche sur la solubilité du nitrate d'uranyle.
W. C. Burgers. — Forme des cristaux de croissance lors de la recristallisation de l'aluminium.
Edouard Calvet. — Sur le calcul des coefficients de diffusion à partir de la surface expérimentale.
Paul Lacombe et *Louis Beaujard.* — Une méthode de préparation des cristaux uniques métalliques.
M. J. Benard. — Sur le mécanisme de l'oxydation superficielle du fer aux températures élevées.
M. Haïssinsky. — Recherches électrochimiques sur le tantale.

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

PRIX DE L'ABONNEMENT 1947

France .... 300 francs
Étranger .... 400 francs

Pour les membres de la Société de Chimie Physique :

Cotisation et Abonnement .... 200 francs

***Librairies* :**

Les abonnements pris par les librairies ne sont acceptés qu'aux prix de Frs : 300 pour la France et Frs : 400 pour l'Étranger.

***Administration* :**

M. R. PALLAUD, Institut de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.

***Règlements* :**

A l'ordre du Trésorier de la Société de Chimie Physique, Institut de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, PARIS, 5e.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

(Fondée en 1908*)*

Admission. — Pour être membre de la Société il suffit d'être présenté par deux membres. L'élection a lieu dans la séance qui suit celle de la présentation.

Cotisation. — La cotisation annuelle est fixée à 50 francs. Elle donne droit à la réception des procès-verbaux des séances.

Les cotisations doivent être adressées au Trésorier de la Société de Chimie physique.

Institut de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e

Compte chèques-postaux 61-31

ÉVOLUTION DE CERTAINS SYSTÈMES CHIMIQUES AU VOISINAGE DU DOMAINE DIT « DES FAUX ÉQUILIBRES »

Par M. J. AMIEL

Laboratoire de Chimie organique de la Faculté des Sciences de Poitiers.

SOMMAIRE

Lorsque les produits de la combustion lente d'une substance organique sont constitués essentiellement par de l'oxyde de carbone, de l'anhydride carbonique et de la vapeur d'eau, l'évolution du système peut être suivie au moyen de diagrammes triangulaires donnant les proportions des trois gaz : CO, CO_2, O_2 libre, à la fin de la réaction.

On projette sur le plan du triangle de référence les courbes isochrones ou isothermes des surfaces représentatives qui se rapportent à un même mélange initial dont le volume est maintenu constant pendant la réaction.

Le domaine des faux équilibres est alors un cylindre. De nombreux systèmes évoluent de manière telle que les courbes isothermes viennent frôler ce cylindre bien avant de se confondre avec les génératrices asymptotes. Cette propriété se retrouve pour divers systèmes chimiques dont l'évolution peut être représentée de manière analogue. Il en résulte diverses conséquences importantes pour l'étude de ces systèmes dans le voisinage des faux équilibres. A titre d'exemples, on développe l'application de cette loi aux variations de pression au cours des oxydations effectuées à volume constant et à la vitesse maxima des oxydations autocatalytiques.

La notion de faux équilibre chimique a fait, à la fin du XIXe siècle, l'objet de discussions nombreuses et passionnées : travaux et publications de Duhem, discussions entre son école et celle de Bodenstein, *thèse* d'Helier [1], etc. Elle devient plus facile à concevoir lorsqu'on veut bien considérer qu'elle est du ressort de la Cinétique et non de la Statique chimique.

Considérons par exemple un mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène : $2CO + O_2$. Il ne réagit pas à la température ordinaire. Chauffons-le pendant un temps donné : t_1, 1/4 d'heure par exemple, à diverses températures croissantes. A partir d'une certaine température nous observons une transformation et la proportion γ d'oxyde de carbone qui a réagi est représentée par une courbe isochrone qui ressemble à la courbe C_1 de la figure 1.

Recommençons pour une durée de chauffage plus grande, une heure par exemple. Nous obtenons une courbe analogue à la courbe C_2 située au-dessous de

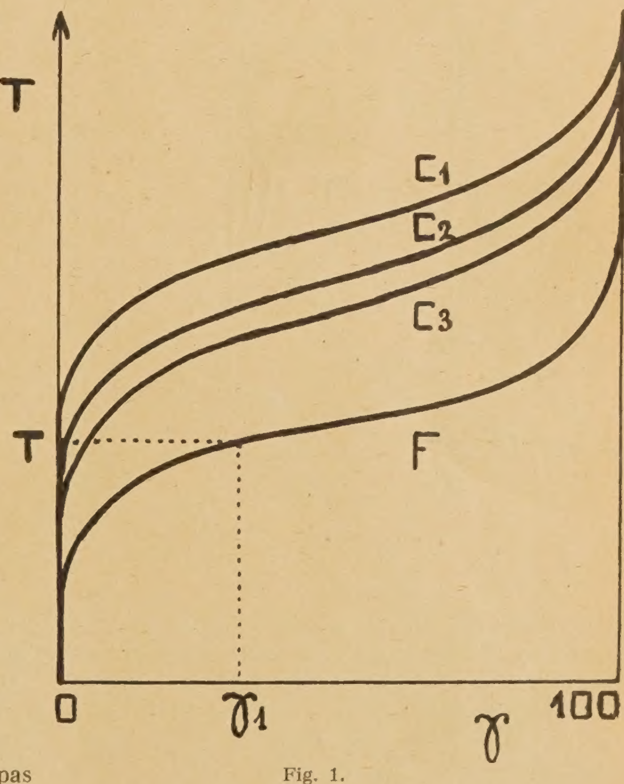


Fig. 1.

la première. Pour des durées de chauffe de plus en plus grandes, on observe que les courbes isochrones telles que C_1, C_2,... C_n deviennent de plus en plus voisines les unes des autres et on peut définir une courbe limite F dont la position est évidemment fonction de la patience du chimiste. Cette courbe est

telle que, si elle correspond au temps de chauffage t, la courbe suivante, $t + \Delta t$, est confondue avec elle, aux erreurs d'expérience près. Tel chimiste prendra $\Delta t = 1$ heure, tel autre $\Delta t = 1$ jour, etc. Théoriquement on n'est pas limité. Mais en pratique, comme on attend rarement plusieurs années et jamais encore plusieurs siècles pour étudier une réaction, cette limite empirique F existe. Remarquons que la position de F dépend aussi de la précision des mesures.

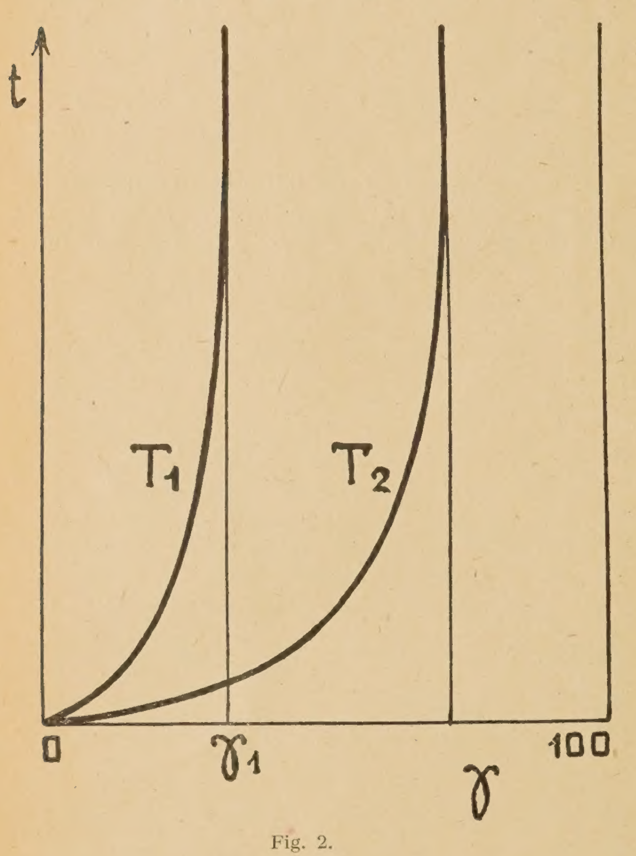


Fig. 2.

Portons maintenant en abscisses les valeurs des proportions d'oxyde de carbone oxydé γ et en ordonnées les valeurs du temps de chauffage t (figure schématique 2) et déterminons les courbes isothermes. Pour des températures convenables, ce sont des courbes qui montent très rapidement et auxquelles on peut fixer en pratique des asymptotes parallèles à l'axe des temps. La position de l'asymptote relative à l'isotherme T_1 nous est donnée par l'abscisse γ_1 du point de rencontre de F avec la droite d'ordonnée T_1 sur la figure 1.

On peut condenser ces deux familles de courbes en utilisant un diagramme unique dans l'espace qui est représenté sur la figure schématique 3. On reconnaît les sections par des plans normaux à l'axe des temps qui sont les courbes de la figure 1 et les sections par des plans normaux à l'axe des températures qui sont les courbes de la figure 2. On voit que pour les grandes valeurs du temps la surface représentative se confond pratiquement avec un cylindre à génératrices parallèles à l'axe des temps que j'appellerai « cylindre des faux équilibres » et que la section

Fig. 3.

par le plan d'équation $t = 0$ se réduit évidemment à l'axe des températures.

On manque généralement de données suffisantes pour construire avec précision de telles surfaces correspondant à des cas concrets. Toutefois la figure 4 représente une portion étendue de cette surface dans le cas de la combustion lente du benzène que j'ai étudiée avec précision (2) (3). Cette surface est limitée aux courbes isochrones 1/4 et 8 heures. Cette durée de 8 heures n'est pas assez grande pour obtenir avec précision le cylindre des faux équilibres. S'il est permis d'extrapoler les résultats que j'ai obtenus pour la vitesse de cette réaction, c'est seulement entre

330° et 400° C environ et pour des durées de chauffe de l'ordre de 100 heures que l'on obtiendrait une variation $\Delta\gamma = 1\ \%$ environ pour $\Delta t = 1$ heure. Ceci n'est évidemment qu'un ordre de grandeur, d'ailleurs très vraisemblable. On voit toutefois très bien sur la figure 4 l'aspect général de ces surfaces.

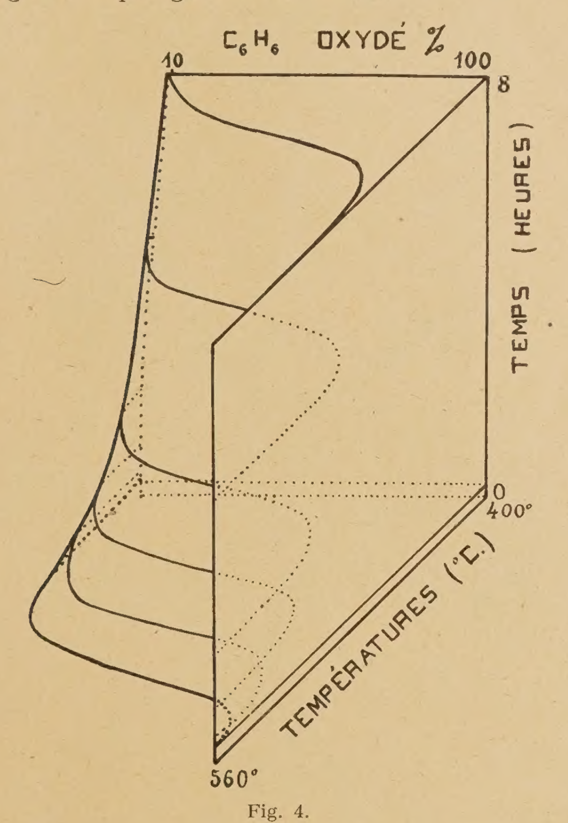


Fig. 4.

Généralisation à la combustion lente d'hydrocarbures avec utilisation de diagrammes triangulaires. — Nous considérerons d'abord le cas particulièrement simple où, avec une bonne approximation (1 % par exemple) on retrouve tout l'oxygène qui a réagi dans l'eau, l'oxyde de carbone et l'anhydride carbonique formés.

C'est le cas, en particulier, pour la combustion lente en tubes scellés du benzène, quand on utilise, comme je l'ai fait, le mélange

$$C_6H_6 + 15/2\,O_2$$

La quantité d'eau se trouve déterminée alors à partir de la formule de l'hydrocarbure et des quantités d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique. On peut donc représenter chaque état du système par un point d'un diagramme triangulaire : CO, CO_2, O_2 libre, donnant les proportions de ces trois corps dans la phase gazeuse au moment où on étudie la réaction.

Portons les valeurs de la température normalement au plan du triangle et déterminons les courbes isochrones, c'est-à-dire à durée de chauffe constante. Nous obtenons des courbes gauches telles que C_1, C_2... qui, comme on le voit sur la figure schématique 5, engendrent une surface. Pour des valeurs suffisamment grandes du temps, ces courbes sont de plus en plus serrées et on arrive pratiquement à pouvoir les

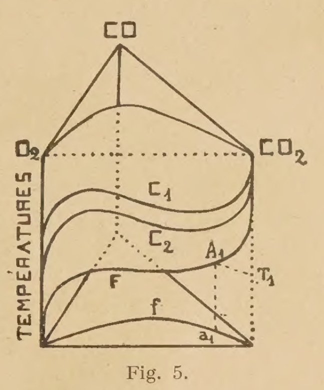


Fig. 5.

confondre avec une courbe gauche limite F qui sera la courbe des faux équilibres. Sa position exacte dépend de la patience du chercheur et de la précision des analyses. La surface représentative est limitée vers les basses températures par la courbe F ; vers les hautes températures on est arrêté par l'inflammation du mélange. La projection de F sur le plan du triangle de référence est une courbe plane *f*.

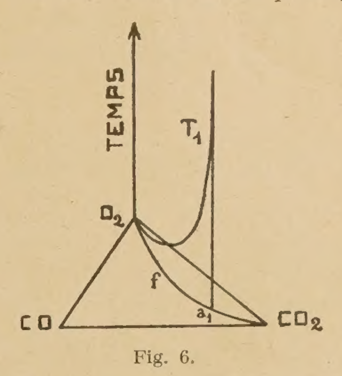


Fig. 6.

Portons maintenant normalement au plan du triangle les valeurs du temps de chauffage *t* et déterminons les courbes isothermes (figure schématique 6). Pour des températures choisies dans un domaine convenable, nous obtenons des courbes gauches admettant chacune, sinon en théorie, du moins en

pratique, une asymptote perpendiculaire au plan du triangle. Le pied a_1 de l'asymptote relative à l'isotherme T_1 sera défini par les coordonnées triangulaires du point a_1 de la courbe *f*, projection sur le plan du triangle du point de cote T_1 de la courbe F de la figure 5.

Ces asymptotes engendrent un cylindre $\mathcal{F}$ qui admet pour directrice la courbe *f* reproduite sur le triangle de la figure 6.

La généralisation de la notion de faux équilibre exige uniquement que les courbes isothermes viennent se confondre, en pratique, pour les grandes valeurs du temps, avec les génératrices de ce cylindre $\mathcal{F}$.

Nouvelle loi. — La nouvelle loi que j'ai déduite de mes expériences sur la combustion lente du benzène [3] impose à ces courbes isothermes une condition supplémentaire : c'est de frôler le cylindre des faux équilibres $\mathcal{F}$ bien avant de se confondre avec les génératrices asymptotes. On n'a pas une courbe telle que θ sur la figure 7 mais au contraire une courbe telle que

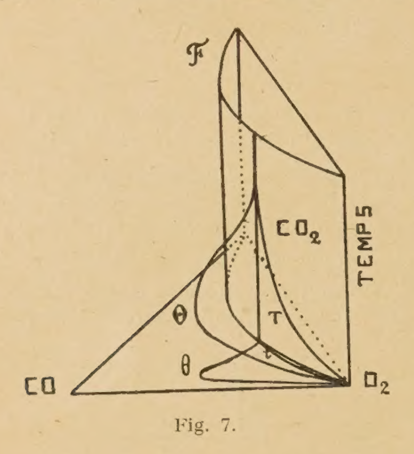


Fig. 7.

T qui s'écarte très peu du cylindre. Autrement dit encore, sur une grande portion de la courbe en deçà de sa partie asymptotique, la variation *d*D de la distance d'un point de la courbe T à sa projection sur le cylindre $\mathcal{F}$ parallèlement au plan du triangle est infiniment petite par rapport à la variation de l'abscisse curviligne.

Les projections de ces isothermes sur le plan du triangle de référence admettent chacune un point d'arrêt *f* qui correspond au faux équilibre ; ces courbes aboutissent à ces points d'arrêt tangentiellement à *f* ; de plus elles ne s'écartent jamais beaucoup de cette courbe. Dans mon premier mémoire [2] [3], j'avais insisté sur cette propriété. La figure 8 donne la forme des courbes isothermes que j'ai déterminées pour la combustion lente à volume constant du mélange

$$C_6H_6 + 15/2\,O_2.$$

Remarquons que les projections sur le plan du triangle de référence des courbes isochrones tendent

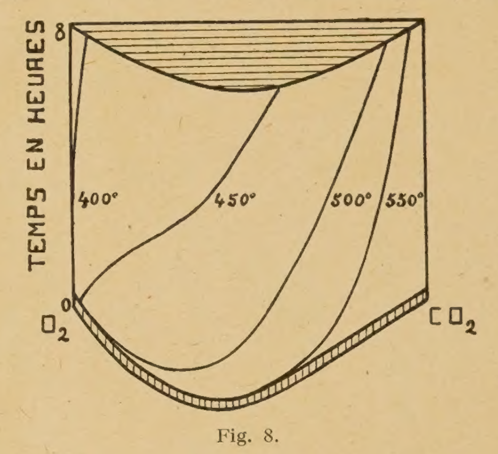


Fig. 8.

elles aussi vers la même courbe limite *f* et ne s'écartent pas beaucoup de celle-ci.

Généralité de cette loi. — J'ai montré par un certain nombre d'exemples, en utilisant au mieux les

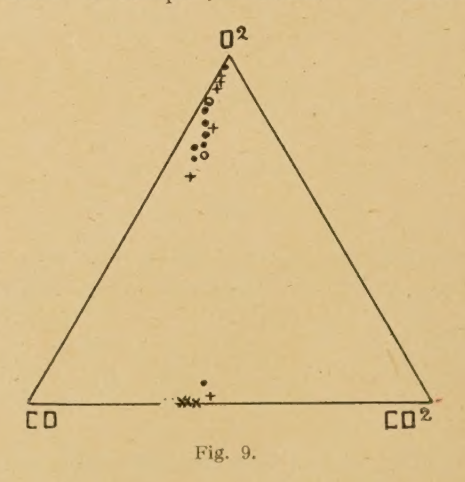


Fig. 9.

résultats publiés par divers chercheurs sur la combustion lente en phase gazeuse d'autres hydrocarbures, que cette loi s'appliquait, dans un assez vaste domaine, alors même que l'eau, l'oxyde de carbone et l'anhydride carbonique étaient loin de constituer les seuls produits de l'oxydation. La figure 9 est relative à des expériences de Bone et Wheeler [4] sur le mélange $2CH_2 + O_4$ qui ont duré de 1 à 21 jours.

J'ai marqué de la façon suivante les points correspondant aux différentes températures :

300° C. O ; 325° C. ● ; 350° C. + ; 400° C. ×

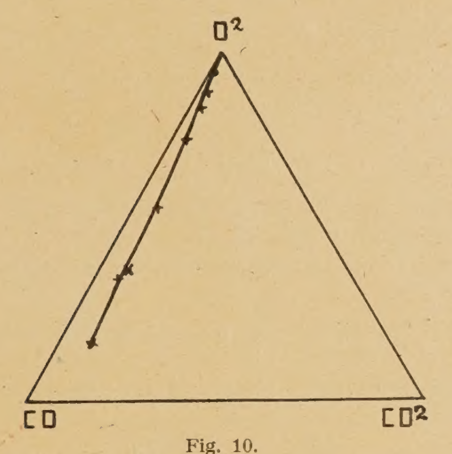


Fig. 10.

On voit sur le diagramme triangulaire que les points ne s'écartent pas beaucoup d'une courbe moyenne que je n'ai pas tracée pour rendre la figure plus claire.

La figure 10 représente les expériences

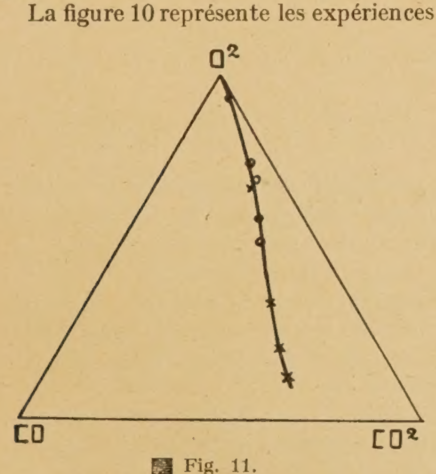


Fig. 11.

de Lenher (5) sur le mélange : $C_2H_4 + O_2$, avec les notations suivantes :

● 380° C. ; temps de contact : 43 secondes.

× 380° C. ; temps de contact : 150 secondes.

+ 360° à 410° C. ; temps de contact : 75 secondes.

On pourrait, certes, trouver des exceptions, mais il est possible de multiplier les exemples pour les combustions lentes en phase gazeuse et pour des oxydations variées telles que la combustion lente du charbon de bois dans un courant d'air. Celle-ci, étudiée par Rhead et Wheeler (6), est représentée sur le diagramme 11. Les points marqués O déterminent l'isotherme 400° C. et les points marqués × l'isotherme 425° C. La vitesse du courant gazeux varie de 1 litre par 15 minutes à 1 litre par 152 minutes. On voit bien que les deux isothermes sont pratiquement confondues.

Conséquence pour le rapport CO/CO_2. — Il résulte de cette loi, que même lorsqu'on est assez loin du domaine des faux équilibres, la marche de la réaction peut être représentée, en première approximation, par des courbes tracées sur un cylindre dont les génératrices sont normales au plan du triangle de référence et qui a pour directrice soit la courbe limite *f*, soit, pour augmenter la précision, une courbe moyenne tracée entre les projections assez voisines des isothermes extrêmes. A un pourcentage donné d'oxygène restant dans le mélange correspondent alors des pourcentages déterminés de substance oxydée en CO, CO_2 et H_2O, d'oxyde de carbone, d'anhydride carbonique et par suite une valeur déterminée du rapport CO/CO_2.

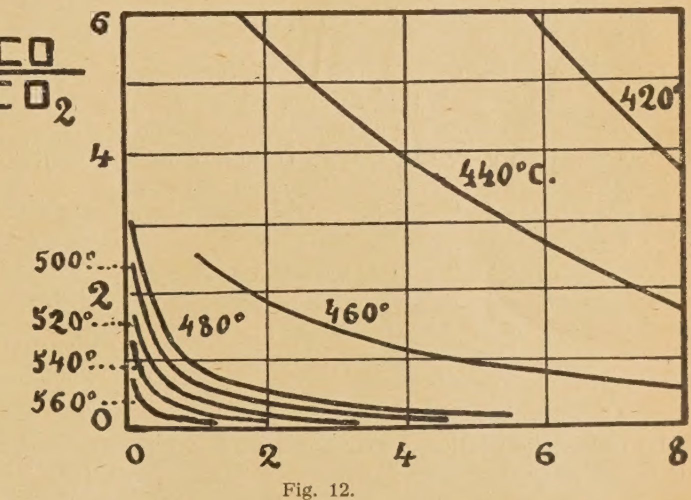


Fig. 12.

Dans le cas des faux équilibres, ce rapport n'est fonction que de la température. Dans le domaine étudié, il est fonction à la fois du temps et de la température, comme il est facile de le voir sur la figure 12 qui représente le résultat de mes expériences sur la combustion lente du benzène. Mais ce même rapport peut être considéré en première approximation comme fonction d'une seule variable convenablement choisie : la proportion de substance oxydée par exemple. Dans le cas de mes expériences sur le benzène, les points représentatifs se trouvent entre les

deux courbes de la figure 13 qui délimitent une bande suffisamment étroite pour qu'il soit possible d'avoir une représentation convenable en traçant une seule courbe moyenne.

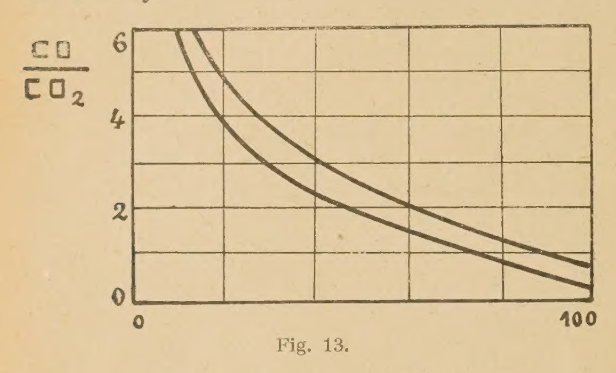


Fig. 13.

Application de la loi aux variations de pression au cours des oxydations effectuées à volume constant. — Une autre conséquence de la loi que nous avons énoncée est que les variations de la pression totale P, au cours des oxydations effectuées à volume constant et à partir d'une même valeur initiale P_0, ne dépendent plus, en première approximation, que d'une seule variable bien choisie.

Dans le cas des faux équilibres, cette unique variable pouvait être la température. Ici il n'en est plus de même, mais on peut choisir soit la proportion de l'un des trois gaz : CO, CO_2 ou O_2 libre dans le mélange, soit le pourcentage d'oxygène entré en réaction, soit encore la pression partielle de cet oxygène à volume et température constants.

Soit en effet $\Delta P = P_0 - P$ la variation de pression à l'instant t et soit Δp la variation de pression partielle p de l'oxygène au même instant :

$$\Delta p = p_0 - p$$

si p_0 est la pression initiale de l'oxygène.

La vitesse d'oxydation v est mesurée par la dérivée de Δp par rapport au temps Δt :

$$v = \frac{d(\Delta p)}{dt} = -\frac{dp}{dt}.$$

Supposons que nous mesurions les variations de la pression totale P au cours du temps. Nous obtenons une pseudo-vitesse de réaction W :

$$W = \frac{d(\Delta P)}{dt} = -\frac{dP}{dt}.$$

Si la loi précédente s'applique, P est pratiquement fonction de l'unique variable p :

$$P = f(p)$$

et on peut écrire :

$$W = -\frac{dP}{dt} = -\frac{dP}{dp}\cdot\frac{dp}{dt} = v\frac{dP}{dp}.$$

Remarquons que W et $\frac{dP}{dp}$ ont le même signe.

Dans la suite nous pourrons remplacer ces quantités par leurs valeurs absolues :

$$|W| = v\cdot\left|\frac{dP}{dp}\right|.$$

Comparons les vitesses de réaction pour un même pourcentage d'oxygène, c'est-à-dire pour une même valeur de p et pour des températures absolues différentes. On a :

$$\text{Log}\,|W| = \text{Log}\,v + \text{Log}\left|\frac{dP}{dp}\right|.$$

Le second terme ne dépend pas de la température T. Donc :

$$\frac{d\,\text{Log}\,|W|}{dT} = \frac{d\,\text{Log}\,v}{dT}.$$

L'étude de W nous donne la même accélération thermique, suivant la définition de ce terme donnée par Jean Perrin, que l'étude de la vitesse de réaction v

En particulier, si v est de la forme : $v = A^{-\frac{E}{RT}}$, on a :

$$\text{Log}\,|W| = -\frac{E}{RT} + \text{Log}\left(A\frac{dP}{dp}\right) = -\frac{E}{RT} + B.$$

On retrouve une droite d'Arrhenius et une valeur exacte de l'énergie d'activation. Ces dernières constations, faites de manière empirique, ont pu contribuer à généraliser ces mesures de variations de pression pour déterminer rapidement la vitesse de réaction. C'est là, en réalité, une méthode fort incomplète qui ne devrait pas dispenser d'analyses précises au cours des combustions lentes.

Si la loi que j'ai indiquée légitime cette façon de faire intervenir les variations de la pression totale, il convient de remarquer que la réciproque n'est pas vraie. En effet, on a alors :

$$W = Be^{-\frac{E'}{RT}} = v\frac{dP}{dp} = Ae^{-\frac{E}{RT}}\cdot\frac{dP}{dp}.$$

D'où les deux possibilités :

1° $E = E'$ avec la loi précédente ;

2° $E \neq E'$ avec

$$\frac{dP}{dp} = \frac{B}{A}e^{\frac{E-E'}{RT}} = f_1(p)\cdot e^{\frac{E-E'}{RT}}$$

loi qui n'a rien d'absurde.

REMARQUE. — L'hypothèse de la proportionnalité entre les produits intermédiaires volatils et le produit final non volatil d'une oxydation n'est qu'un cas particulier de la loi précédente.

On a alors avec les notations précédentes et en désignant par K une constante :

$$P_0 - P = (P_0 - p)(I - K)$$
$$P = (I - K)p + P_0K = f(p).$$

Si Pt est la pression finale, lorsque $p = 0$, c'est-à-dire lorsque tout l'oxygène a réagi :

$$K = \frac{Pt}{P_0}.$$

Application au maximum des réactions autocatalytiques. — Avec les notations précédentes, l'équation qui donne la vitesse v d'une réaction autocatalytique en phase gazeuse est de la forme :

$$v = -\frac{dp}{dt} = k \cdot p \cdot (p_0 - p).$$

La relation $P = f(p)$ résolue par rapport à p devient :

$$p = \varphi(P).$$

D'où :

$$v = k \cdot \varphi(P) \cdot [p_0 - \varphi(P)] = -k\varphi^2 + kp_0\varphi.$$

Le maximum se produit quand $\frac{dv}{dP} = 0$, c'est-à-dire quand :

$$-2k \cdot \varphi \cdot \frac{d\varphi}{dp} + kp_0 \frac{d\varphi}{dP} = 0$$

ou bien $\frac{d\varphi}{dP} = 0$, ce qui ne correspond pas à la réalité,

ou bien : $\varphi(P) = \frac{1}{2} p_0$.

Cette équation qui donne la position du maximum étant indépendante de la température, celle-ci n'a pas d'influence sur la position de ce maximum.

Si on désigne par V_m et W_m les valeurs correspondantes de la vitesse et de la pseudo-vitesse de réaction, on a :

$$\text{Log} \mid Wm \mid = \text{Log}\, Vm + \text{constante}.$$

Et si v est de la forme : $v = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$, on a :

$$\text{Log} \mid Wm \mid = -\frac{E}{RT} + B.$$

D'où une méthode nouvelle d'un emploi commode pour obtenir l'énergie d'activation : elle consiste à comparer les maxima de la quantité : $W = -\frac{dP}{dt}$ pour différentes températures.

BIBLIOGRAPHIE

(1) HELIER. — *Thèse*, Paris (1896), *Ann. Chim. Phys.*, 7e série, **10** (1897), 521.
(2) AMIEL. — *Ann. Chim.*, 2e série, **7** (1937), 70.
(3) AMIEL. — *Thèse*, Paris (1933).
(4) BONE et WHEELER. — *J. Chem. Soc.*, **81** (1902), 535 ; **83** (1903), 1074.
(5) LENHER. — *J. Am. Soc.*, **53** (1931), 3737.
(6) RHEAD et WHEELER. — *J. Chem. Soc.*, **103** (1931) ; 461.

L'OXYDATION DES MÉTAUX

Par N. F. MOTT,
H. H. Wills Physical Laboratory, Université de Bristol

I. **Introduction.** — L'objet de ce travail est l'examen, d'un point de vue théorique, des lois qui régissent la croissance des films d'oxyde ou autres films analogues sur les métaux. Dans cette étude théorique on supposera toujours que les atomes ou les ions métalliques traversent le réseau de l'oxyde pour réagir avec l'oxygène à la surface de l'oxyde ; on admettra pour cela que les atomes ou ions passent à travers l'oxyde par les positions interstitielles ou d'une autre façon. Nous ne considérerons dans ce travail, ni le passage de l'oxygène par les fissures existant dans l'oxyde, ni tous les phénomènes dans lesquels le film d'oxyde se craquelle ou subit une recristallisation. L'auteur se rend compte qu'on exclut ainsi beaucoup des phénomènes qui ont lieu réellement lors de l'oxydation (1) ; cependant, il semble intéressant d'examiner, d'un point de vue mathématique, ce que l'on peut prévoir dans les conditions les plus simples, correspondant à l'existence sur le métal d'un film compact, amorphe ou cristallin.

II. **La loi parabolique.** — En général, à des températures suffisamment élevées, la loi parabolique est valable ; c'est-à-dire que, si x est l'épaisseur du film à l'instant t, on a

$$x^2 = Kt.$$

Cette loi peut être démontrée théoriquement de diverses façons, parmi lesquelles la plus simple est la suivante : considérons un métal couvert par une couche d'oxyde, comme le montre la figure 1. Supposons que les atomes métalliques sont solubles dans l'oxyde, et que la concentration des atomes dissous qui dépassent la composition stœchiométrique est N_0 par unité de volume. En absence d'oxygène, la concentration des atomes métalliques dissous est N_0 dans tout le film d'oxyde. Par contre, si la pression d'oxygène est suffisamment élevée, la concentration est nulle sur la surface AB, parce que les atomes métalliques vont réagir avec l'oxygène aussitôt qu'ils y arrivent. Le gradient de concentration dans la couche d'oxyde d'épaisseur x est donc N_0/x ; en conséquence, la vitesse de diffusion des atomes métalliques vers la surface AB est

$$DN_0/x,$$

où D est le coefficient de diffusion. Dès lors, si Ω est le volume d'une masse donnée d'oxyde, divisé par le nombre d'ions (ou atomes) métalliques qu'elle contient, nous obtenons pour la vitesse de croissance du film, la formule

$$\frac{dx}{dt} = \frac{DN_0\Omega}{x} \tag{1}$$

Fig. 1.

En intégrant, on obtient

$$\frac{1}{2}x^2 = DN_0\Omega t, \tag{2}$$

équation qui donne la loi parabolique de croissance.

On voit que, d'après la théorie, si la pression d'oxygène n'est pas trop basse, la vitesse d'oxydation d'un métal qui se dissout dans l'oxyde est indépendante de cette pression. Pour le zinc, ceci a été prouvé par Wagner et Grunewald (2) jusqu'à une pression de 0,02 atm. On sait que l'oxyde de zinc est un semi-conducteur par excès, ce qui est d'accord avec le comportement ci-dessus.

D'autre part, ces mêmes auteurs ont trouvé que l'oxydation du cuivre dépend de la pression. L'étude des propriétés semi-conductrices de l'oxyde cuivreux nous a appris que cet oxyde ne prend aucun excès notable de cuivre, mais dissout l'oxygène. Les ato-

mes O en excès sont trop gros pour se glisser dans les interstices du réseau ; ils prennent sur la surface une place normale avec formation simultanée de points réticulaires métalliques vacants. Donc, si N_0 représente maintenant la concentration de ces points vacants dans l'oxyde en équilibre avec l'oxygène, nous aurons dans la couche d'oxyde une concentration N_0 sur la surface AB et une concentration nulle sur CD. Le gradient de concentration est, comme tout à l'heure, N_0/x, et la vitesse de croissance toujours donnée par (1). D est maintenant le coefficient de diffusion d'un point réticulaire vacant lié à son trou positif ([3]). Cependant il est clair que dans l'oxyde de cuivre, comme dans l'oxyde de zinc, ce sont les ions métalliques qui se déplacent.

Comme une molécule d'oxygène donne, lorsqu'elle est incorporée à l'oxyde, quatre points réticulaires vacants dans Cu_2O, la vitesse d'oxydation serait proportionnelle à $p^{1/4}$, p étant la pression, s'il n'y avait pas séparation des points réticulaires métalliques vacants et des trous positifs. WAGNER et ses collaborateurs ont trouvé une loi de variation en $p^{1/7}$, ce qui prouve une dissociation considérable.

Il est donc nécessaire de considérer le mécanisme de l'oxydation lorsque les atomes dissous perdent leurs électrons ou que les points réticulaires vacants perdent leurs trous positifs. Il est probable que, dans les cas pratiques, cette dissociation est presque complète.

III. **Dissociation des atomes dissous.** — En considérant la nature des atomes dissous dans les oxydes, les halogénures et autres corps analogues, nous admettrons le schéma suivant ([4]) :

a) Les ions métalliques en surnombre peuvent se placer en position interstitielle dans l'oxyde ; une énergie définie W_i est nécessaire pour arracher un ion métallique au métal et le placer en position interstitielle dans l'oxyde.

b) A la surface de séparation entre métal et oxyde, une énergie définie φ est nécessaire pour amener un électron du métal dans la « bande de conductibilité » de l'oxyde.

c) Les électrons occupant la bande de conductibilité de l'oxyde peuvent être capturés par les ions interstitiels présents. Un « atome dissous » est constitué par un électron pris dans le champ d'un ion interstitiel. Dans la suite nous admettrons que pratiquement tous les atomes dissous sont dissociés.

IV. **Croissance électrolytique.** — Il sera instructif de considérer d'abord le cas où φ est très grand par rapport à kT, de façon que le passage des électrons du métal dans l'oxyde soit impossible. Dans ce cas, la croissance du film est possible seulement si l'on apporte des *ions* oxygène à la surface de l'oxyde (comme dans l'oxydation anodique).

Considérons d'abord le cas d'un métal en contact avec son oxyde, lequel est normalement un isolant (en l'absence d'ions interstitiels), et supposons que W_i/kT soit assez petit pour permettre le passage d'une faible concentration d'ions métalliques dans l'oxyde. Il y aura alors à la surface oxyde-métal une concentration d'ions métalliques dissous

$$N = N_0 e^{-W_i/kT}.$$

Ces ions dissous ne s'éloigneront pas beaucoup du métal, à cause de la charge d'espace créée. Si $N(x)$ et $V(x)$ sont la concentration et le potentiel à une distance x de la surface métal-oxyde, on aura

$$N(x) = N e^{-eV(x)/kT};$$

d'autre part, l'équation de POISSON donne

$$\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{4\pi e N(x)}{\chi},$$

où χ est la constante diélectrique. En résolvant ces deux équations on montre facilement que la concentration des ions interstitiels à une distance x de la surface métal-oxyde est

$$N\left(\frac{x_0}{x + x_0}\right)^2,$$

où

$$x_0 = (2\pi N e^2/\chi kT)^{-1/2}.$$

On remarquera que x_0 est exactement la constante qui apparaît dans la théorie des électrolytes forts de DEBYE-HUCKEL ; elle est, dans les cas pratiques, de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-6} cm.

La conductibilité ionique que l'on peut prévoir dans ces couches a beaucoup d'intérêt. Si l'épaisseur x est petite par rapport à x_0, la conductibilité est donnée par

$$\sigma = eNv, \tag{3}$$

v étant la mobilité d'un ion interstitiel. Dans ce cas la conductibilité est indépendante du champ. D'autre part, si x est plus grand que x_0, la conductibilité diminue pour des champs faibles, parce que la concentration des ions diminue quand on s'éloigne de la surface métal-oxyde. Au fur et à mesure que le champ augmente, l'effet de la charge d'espace devient de plus en plus petit et pour des champs de l'ordre de eNx, on peut montrer que la conductibilité se rapproche de nouveau de la valeur (3) ([5]).

Un cas particulièrement intéressant est celui où l'énergie W_i, nécessaire pour le passage d'un ion dans l'oxyde, est trop grande pour que la concentration N des ions dissous soit appréciable à la température considérée. Alors, le passage d'un courant à travers la couche d'oxyde, entraînant la croissance de celle-ci, est seulement possible en présence de champs très forts. La figure 2 nous permet de comprendre ce processus, elle donne l'énergie potentielle d'un ion près de la surface métal-oxyde en fonction de la coordonnée x.

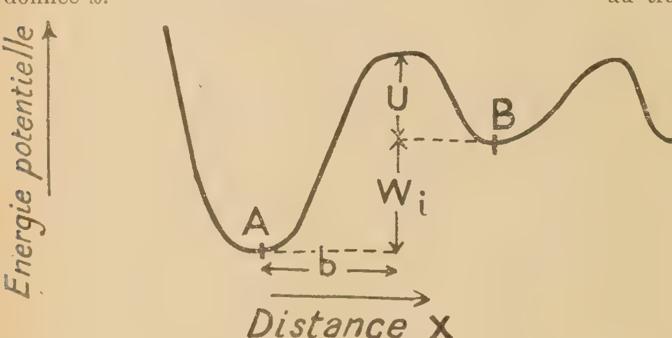


Fig. 2. — Énergie potentielle d'un ion près de la surface métal-oxyde.

L'ion, en passant d'une position normale A dans le métal à une position interstitielle B dans l'oxyde, absorbe un travail W_i ; il doit de plus surmonter une barrière de potentiel de hauteur U. Dans la figure, b représente la distance séparant la position normale dans le métal du maximum de la barrière de potentiel.

En l'absence de champ, la probabilité pour un ion de quitter la surface du métal est de la forme

$$\nu e^{-(W_i+U)/kT}.$$

La probabilité des sauts inverses est

$$\nu \frac{N_0}{N} e^{-U/kT}.$$

A l'état d'équilibre ces deux expressions doivent être égales ; nous obtenons donc de nouveau

$$N = N_0 e^{-W_i/kT}.$$

Par contre, en présence d'un champ F, la barrière de potentiel est réduite de la quantité ebF. Même si $\nu \exp[-(W_i + U)/kT]$ est assez petit (mettons 10^{-6} sec.) pour que la probabilité du passage d'un ion du métal vers l'oxyde soit négligeable dans un champ nul, il n'en n'est plus ainsi lorsque $ebF/kT \gg 1$ ($F \gtrsim 10^6$ volt/cm.). Dans ce cas, la probabilité du passage d'un ion est

$$\nu e^{-(W_i+U)/kT} e^{ebF/kT}.$$

Le courant est alors une fonction exponentielle du champ :

$$\frac{e\nu b}{a^2} e^{-(W_i+U)/kT} e^{ebF/kT}, \tag{4}$$

où $1/a_2$ est le nombre d'atomes par unité de surface du métal.

Günterschulze et Betz ([7]) ont trouvé, pour l'oxydation anodique de l'aluminium et du tantale dans des solutions de borax à 20° C, que le courant dû au transport des ions métalliques au travers de la couche d'oxyde, pour des champs de l'ordre de 10^7 volts/cm., peut être représenté par la formule

$$\text{courant} = \alpha e^{\beta F} \mu A/\text{cm}^2,$$

où, si F est exprimé en volts/cm., les constantes α et β ont les valeurs suivantes

	$1/\alpha$	$\beta \cdot 10^6$	b(cm)
Al	$2,753.10^{16}$	4,246	$2,1.10^{-7}$
Ta	$2,512.10^{11}$	2,20	$1,1.10^{-7}$.

Les valeurs très petites de α montrent que, pour des champs faibles ($F < 10^6$ volts/cm.), les courants sont négligeables. Les valeurs de b sont calculées en égalant β à eb/kT. Elles sont un peu plus grandes que les valeurs prévues. Mais si l'on admet que la surface métal-oxyde est irrégulière, il est évident que des points correspondants à des distances b plus grandes que la distance interatomique peuvent donner la contribution la plus importante à la production du courant. Verwey ([8]) a déduit de ces valeurs très petites de α, que $W_i + U$ doit être de l'ordre de 1,8 eV.

Même si la solubilité du métal dans l'oxyde n'est pas négligeable, nous prévoyons que le courant ne doit pas dépendre linéairement du champ, si ebF/kT n'est pas petit. D'ailleurs, on peut démontrer (Mott et Gurney, chap. II, p. 43) qu'en prenant $2b$ égal à la distance entre deux positions interstitielles dans l'oxyde, la vitesse moyenne de déplacement d'un ion est

$$2\nu b e^{-U/kT} \operatorname{sh}(ebF/kT).$$

On en déduit pour le courant la formule

$$2Ne\nu b e^{-U/kT} \operatorname{sh}(ebF/kT). \tag{4'}$$

Pour des champs élevés, en posant $N = N_0 e^{-W_i/kT}$ cette formule est pratiquement identique à (4).

Considérons maintenant le cas où l'oxyde, ou bien le sel polaire, contiennent des ions interstitiels et des points réticulaires vacants même lorsqu'ils ne sont pas en contact avec le métal. Le bromure d'argent à la température ambiante en est un exemple ; sui-

vant MOTT et GURNEY. Chapitre II, nous appellerons W_0 le travail nécessaire pour former dans le cristal un ion interstitiel et un point réticulaire vacant, et nous poserons pour la concentration de chacun d'eux (9)

$$N = N_0 e^{-W_0/2kT}.$$

A la surface métal-oxyde, nous avons à considérer deux énergies ; W_i énergie nécessaire pour prendre un ion dans le métal et le placer dans une position interstitielle du réseau de l'oxyde, et

$$W_t = W_0 - W_i,$$

travail nécessaire pour former un point réticulaire métallique vacant (trou négatif), l'ion correspondant étant ajouté au métal. A la surface métal-cristal, on aura pour la concentration des ions interstitiels

$$N_i = N_0 e^{-W_i/kT}.$$

et pour la concentration des trous

$$N_t = N_0 e^{-W_t/kT}.$$

On voit que $N_i N_t = N^2$. Donc, à moins que, par accident $W_i = W_t$, *l'une des deux* concentrations augmentera à la surface de séparation.

Les équations donnant la concentration des ions interstitiels, celle des trous, et le potentiel dans la couche double, sont celles de la théorie des électrolytes forts de DEBYE-HÜCKEL. Soit $V(x)$ le potentiel électrostatique à une distance x de la surface, défini par la condition de s'annuler à l'infini. Le nombre d'ions (—) ou de trous (+) à la distance x est alors

$$Ne^{\pm eV/kT}.$$

L'équation de POISSON s'écrit donc

$$\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{8\pi Ne}{\chi} \operatorname{sh} \frac{eV}{kT}.$$

Intégrons, en tenant compte du fait que dV/dx tend vers zéro avec $V(x)$,

$$\left(\frac{dV}{dx}\right)^2 = \frac{16\pi NkT}{\chi}\left\{\operatorname{ch} \frac{eV}{kT} - 1\right\}.$$

D'où

$$\frac{dV}{dx} = 4\sqrt{\left(\frac{2\pi NkT}{\chi}\right)} \operatorname{sh} \frac{eV}{2kT},$$

et par intégration

$$V = \frac{2kT}{e} \log\left\{\frac{A + e^{2x/x_0}}{A - e^{2x/x_0}}\right\},$$

où A est une constante et

$$x_0 = \sqrt{kT\chi/2\pi Ne^2}.$$

Dans les cas pratiques x_0 est de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-5} cm. Nous obtenons ainsi, pour la concentration des ions (—) et des trous (+) la formule

$$(5) \qquad N\left\{\frac{e^{2x/x_0} + A}{e^{2x/x_0} - A}\right\}^{\pm 2}.$$

Le rapport de concentration des ions et des trous à la surface devant être égal à N_i/N_t, nous trouvons

$$A = \frac{(N_i/N_t)^{1/4} - 1}{(N_i/N_t)^{1/4} + 1}.$$

Le saut de potentiel à travers la couche double est donc

$$(W_i - W_t)/2e.$$

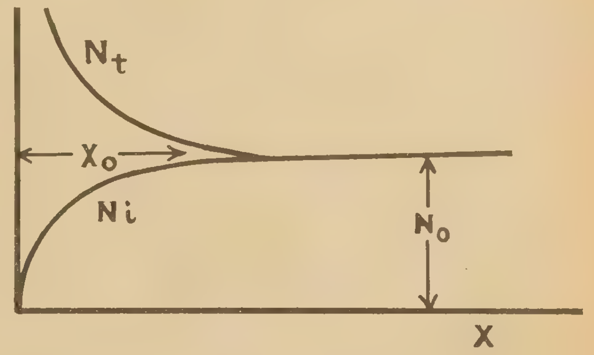


Fig. 3. — Concentration des ions et des trous dans un cristal en contact avec un métal.

Si l'épaisseur d'une couche d'halogénure formée sur un métal est grande par rapport à x_0 sa résistance ne sera pas changée notablement par la présence du métal. D'autre part, pour des épaisseurs petites par rapport à x_0, la résistivité doit être beaucoup plus faible que celle du cristal massif, à cause de l'augmentation du nombre soit des trous, soit des ions interstitiels. Aucune mesure de la variation de résistivité des films d'halogénures avec l'épaisseur, ne semble avoir été faite. Elles devront l'être dans des champs faibles pour lesquels $ebF/kT \ll 1$.

Dans le domaine intermédiaire, pour lequel $x \sim x_0$, nous prévoyons que la résistance doit diminuer en même temps que le champ.

V. Vitesse d'oxydation lorsque les ions et les électrons diffusent séparément. — Retournons maintenant au problème de l'oxydation dans l'air. Pourvu que les champs existant dans la couche d'oxyde ne soient pas trop grands ($ebF/kT \ll 1$), les équations qui régissent le mouvement des ions et des électrons dans un solide seront les suivantes : désignons par x la distance à la surface du métal, $n_e(x)$ et $n_i(x)$ la

densité des électrons et des ions interstitiels mobiles, v_e et v_i leurs mobilités, et D_e et D_i leurs coefficients de diffusion ; soit F le champ électrostatique produit dans l'oxyde par les charges d'espace ; éliminons dans les équations, pour simplifier, les termes correspondants au mouvement des points réticulaires vacants ; dans ces conditions, le courant électronique, mesuré en unités de e, sera

$$j_e = -D_e \frac{\partial n_e}{\partial x} + F n_e v_e,$$

et le courant ionique

$$j_i = -D_i \frac{\partial n_i}{\partial x} - F n_i v_i.$$

Dans un état stable, j_e et j_i doivent être égaux et opposés ; le nombre j d'atomes (ions, électrons) traversant l'unité de surface par unité de temps, est donc si nous éliminons F et utilisons l'équation $D/v = kT/e$.

$$(6) \qquad j\left[\frac{1}{n_e v_e} + \frac{1}{n_i v_i}\right] = -\frac{kT}{e}\left[\frac{\partial}{\partial x}\log(n_e n_i)\right].$$

Cette équation peut être intégrée dans certains cas. Supposons, par exemple, que la couche d'oxyde soit normalement un bon conducteur ionique et qu'elle acquière une conductibilité électronique très faible par rapport à la conductibilité ionique provenant des atomes (électrons et ions) dissous. Alors on a partout

$$n_e v_e \ll n_i v_i.$$

et n_i peut être considéré comme constant dans toute la couche. Par conséquent

$$j = -v_e \frac{kT}{e}\frac{\partial n_e}{\partial x},$$

et en intégrant nous voyons que le courant s'écrit

$$j = \frac{D_e}{x}\left[(n_e)_1 - (n_e)_2\right],$$

$(n_e)_1$ et $(n_e)_2$ étant les concentrations électroniques aux deux surfaces de la couche. Dans le cas ordinaire de l'oxydation du métal en présence d'oxygène, nous aurons pour la concentration au contact du métal [10]

$$(n_e)_1 = 2\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} e^{-\varphi/kT},$$

et zéro sur l'autre surface. La vitesse de croissance est ainsi déterminée par la vitesse à laquelle les électrons diffusent à travers la couche. La loi parabolique

$$\frac{1}{2}x^2 = At,$$

est donc vérifiée, avec

$$A = (n_e)_1 D_e \Omega.$$

Un autre exemple, considéré en détail par Jost dans son livre [11], est celui dans lequel la concentration de l'agent oxydant est telle que le système soit très près de l'équilibre. Autrement dit, si la concentration est légèrement augmentée la couche doit croître, et si elle est diminuée la couche doit se réduire. Nous pouvons alors considérer le côté gauche de (6) comme constant dans toute la couche. En intégrant nous trouvons

$$(7) \qquad jx\left[\frac{1}{n_e v_e} + \frac{1}{n_i v_i}\right] = -\frac{kT}{e}\log\frac{(n_e n_i)_1}{(n_e n_i)_2},$$

où les indices $_1$ et $_2$ se refèrent aux deux surfaces. Il est commode d'écrire

$$e n_e v_e = \sigma_e, \qquad e n_i v_i = \sigma_i,$$

de façon que σ_e et σ_i représentent les contributions électroniques et ionique à la conductibilité, et aussi

$$\sigma_e = \theta_e \sigma, \qquad \sigma_i = \theta_i \sigma,$$

où σ est la conductibilité totale, θ_e et θ_i sont les nombres de transport. L'équation (7) peut alors s'écrire

$$jx = \sigma\theta_e\theta_i \frac{kT}{e^2}\log\frac{(n_e n_i)_1}{(n_e n_i)_2}.$$

D'autre part, si nous appelons $(\Delta F)_{métal}$ l'énergie libre nécessaire pour prendre un atome dans le métal et le mettre dans la couche, et $(\Delta F)_{gaz}$ le changement de l'énergie libre lorsqu'un atome métallique dissous se combine avec l'oxygène pour former une nouvelle paire d'ions à la surface de la couche, nous avons évidemment

$$kT\log\frac{(n_e n_i)_1}{(n_e n_i)_2} = \Delta F_{\text{métal}} - \Delta F_{\text{gaz}},$$

et, finalement,

$$jx = \frac{\sigma\theta_e\theta_i}{e^2}\Delta F,$$

où ΔF est la diminution d'énergie libre pendant la réaction. Celle-ci doit ainsi suivre la loi parabolique avec

$$A = \sigma\theta_e\theta_i\Omega\Delta F/e^2.$$

On doit remarquer que cette formule est valable seulement au premier ordre en ΔF.

Passons, finalement, au cas probablement le plus important, celui où la couche d'oxyde est à l'état pur un isolant, mais acquiert une conductibilité électronique et ionique lorsqu'on y dissout des atomes métalliques. Ce cas comprend probablement les oxydes de zinc, de cuivre et d'aluminium.

Si le film est très épais nous aurons partout

$n_e \sim n_i = n$, de façon à éliminer la charge d'espace. Comme $v_e \gg v_i$, l'équation (6) devient alors

$$j = -\frac{kT}{e} 2v_i \frac{\partial n}{\partial x}.$$

La loi parabolique est donc satisfaite avec

$$A = 2D_i \Omega N,$$

N étant la concentration des atomes dissous (électrons et ions) près de la surface du métal. Bien entendu, les concentrations des ions et des électrons à la surface métallique sont différentes et ne deviennent égales qu'à des distances de l'ordre de $(kT\chi/2\pi Ne^2)^{1/2}$; l'analyse sera alors analogue à la discussion de la page 4. N désignera la concentration à une distance telle que l'égalité soit atteinte.

Considérons maintenant les films *minces*, d'épaisseur inférieure à $(kT\chi/2\pi Ne^2)^{1/2}$, pour laquelle la charge d'espace, due à la différence de densité en ions interstitiels et en électrons, est négligeable. Ce cas comprend le phénomène important de la formation des films protecteurs sur l'aluminium, le chrome et autres métaux analogues dont, l'épaisseur est inférieure à 10^{-5} cm. Nous devons alors renoncer à l'approximation consistant à admettre l'égalité de concentration des ions et des électrons ; notre point de départ est maintenant l'hypothèse que la charge d'espace dans la couche est négligeable, de façon que le champ soit constant sur toute la couche ; nous supposerons aussi que la mobilité des électrons est beaucoup plus grande que celle des ions.

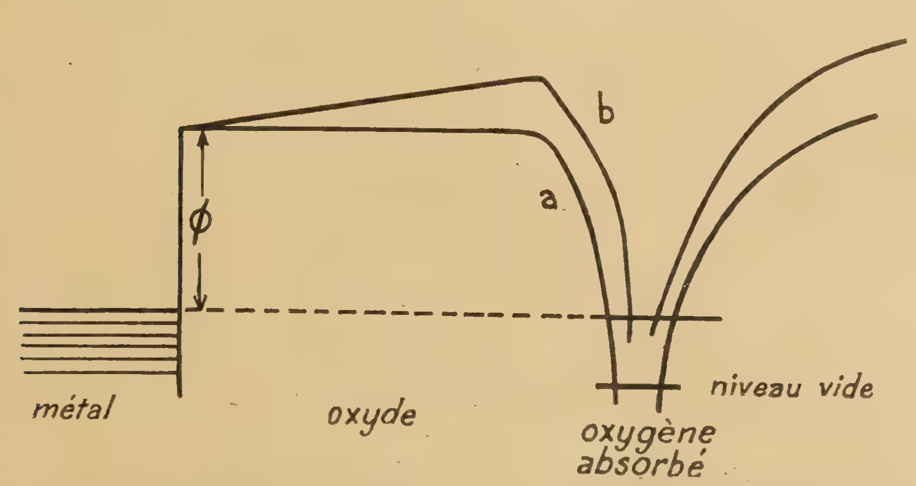


Fig. 4. — Énergie potentielle d'un électron dans le film d'oxyde formé sur le métal, et contenant des atomes d'oxygène adsorbés. *a*) Avant le passage des électrons à travers le film. *b*) Après le passage.

Admettons que les atomes d'oxygène, formés par la dissociation des molécules d'oxygène, sont adsorbés sur la surface de la couche d'oxyde. L'énergie potentielle d'un électron dans le système métal-oxyde-oxygène adsorbé est représenté sur la figure 4*a* ; dans les atomes d'oxygène adsorbés existent des niveaux électroniques vides, lesquels, une fois remplis, transforment les atomes en ions O^- ou O^{--}.

Supposons maintenant que les électrons peuvent traverser le film d'oxyde. C'est ce qui arrive lorsque φ n'est pas trop grande par rapport à $kT(\varphi/kT < 40$, voir plus loin), ou bien encore dans des films très minces, d'épaisseur inférieure à 40 Å, l'effet tunnel quantique permettant alors le passage des électrons. Dans les deux cas les électrons passent sur les niveaux vides des atomes d'oxygène, et il se produit un champ croissant dans la couche d'oxyde jusqu'à ce que l'on arrive au schéma d'énergie potentielle représenté dans la figure 4*b*) : le nombre d'électrons passant dans les deux directions est alors le même. Par suite de la grande mobilité des électrons, nous pouvons considérer que l'équilibre s'obtient dans un temps petit par rapport à celui qui est nécessaire au mouvement des ions positifs.

Un potentiel ψ, indépendant de x, est ainsi créé à travers la couche d'oxyde ; nous ne connaissons pas sa valeur, elle est probablement d'un ou deux volts. Le champ F dans le film est donc ψ/x ; il pousse les ions métalliques vers la surface de l'oxyde, augmentant ainsi l'épaisseur x. La vitesse de croissance de la couche est donc déterminée par les mêmes équations que celles qui correspondent à la croissance électrolytique sous une différence de potentiel constante. L'équation (4') montre que

$$\frac{dx}{dt} = \nu b' e^{-(W_i + U)/kT} \operatorname{sh}\left(\frac{eb\psi}{2xkT}\right), \tag{8}$$

où b est la distance entre la position d'un ion à la surface du réseau métallique et la première position interstitielle dans l'oxyde. b' est une longueur du même ordre de grandeur. Si $eb\psi/2xkT \ll 1$, la loi

parabolique est vérifiée, l'équation (8) se réduisant à

$$2x\frac{dx}{dt} = \frac{\nu bb'\psi e}{kT}\,e^{-(W_i+U)/kT}.$$

Pour les faibles valeurs de l'épaisseur x, d'autre part, la vitesse de croissance est supérieure à celle que donne la loi parabolique.

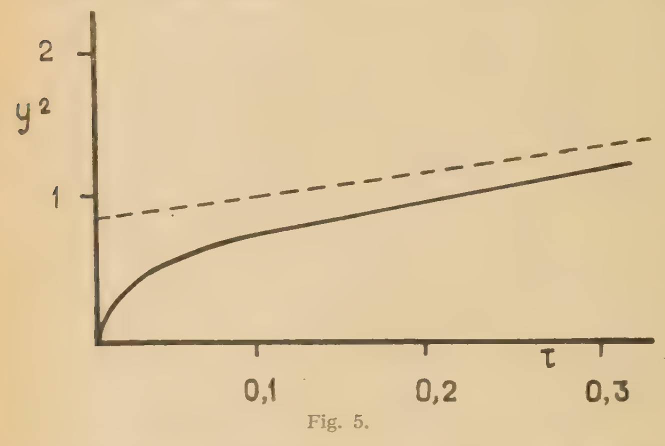


Fig. 5.

L'équation (8) a été proposée pour la première fois par l'auteur ([12]). En posant

$$y = \frac{2kTx}{eb\psi}, \qquad \tau = t\,\frac{2kT}{e\psi}\,\frac{b'}{b}\,\nu e^{-(W_i+U)/kT}.$$

l'équation devient

$$\frac{dy}{d\tau} = \mathrm{sh}\,(1/y).$$

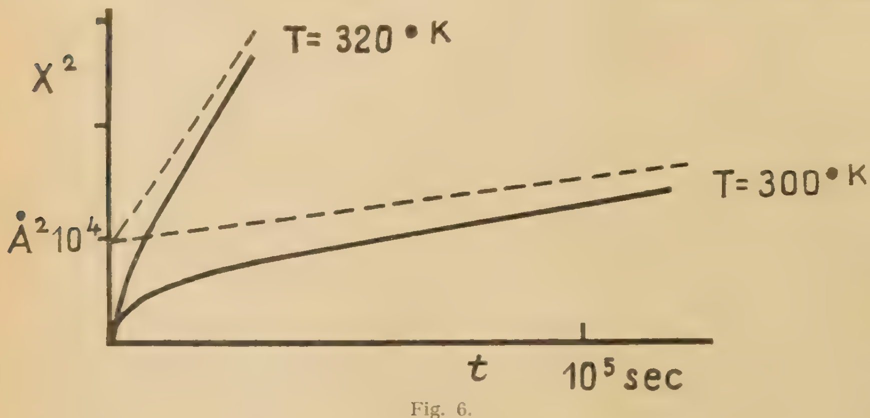


Fig. 6.

Le carré de la solution y de cette équation est porté en ordonnées sur la figure 5 en fonction de τ, afin de montrer l'écart par rapport à la loi parabolique.

Pour de grandes valeurs de τ, la formule

$$\frac{1}{2}y^2 = \tau + 0{,}4,$$

est une bonne approximation. La figure 6 représente x^2 en fonction de t, pour deux températures différentes. Les valeurs choisies pour les constantes sont : $e\psi = 2$ eV, $b = b' = 3.10^{-8}$ cm., $\nu = 10^{12}$ sec^{-1}, $W_i + U = 1$eV. On voit qu'un faible changement de la température entraîne une grande variation de la vitesse d'oxydation, mais n'affecte pas beaucoup la valeur de l'épaisseur pour laquelle la loi parabolique devient valable.

Le cas pour lequel $W_i + U$ est assez grand pour donner une croissance négligeable dans le domaine où la loi parabolique est valable, présente un intérêt particulier. On peut alors s'attendre à une croissance rapide du film jusqu'à une certaine épaisseur critique, suivie, pratiquemment, d'un arrêt. Cette épaisseur critique peut être estimée comme suit : convenons de considérer comme négligeable, l'addition d'une couche atomique par 10^7 secondes (environ 4 mois). D'après (8), ceci doit arriver si

$$\nu e^{-(W_i+U)/kT}\,\mathrm{sh}\left(\frac{eb\psi}{2xkT}\right) \sim 10^{-7};$$

posons $\nu = 10^{12}$, remplaçons sh par une exponentielle, et écrivons $W_i + U = W'$, nous avons :

$$\exp\left\{\left(W' - \frac{eb\psi}{2x}\right)/kT\right\} \sim 10^{19}.$$

d'où

$$W' - eb\psi/2x \sim 50kT.$$

L'épaisseur critique x_{crit} pour laquelle la croissance du film s'arrête, est donc donnée par l'expression

$$x_{crit} = \frac{eb\psi}{2(W' - 50kT)}.$$

Ainsi, pour des températures supérieures à $W'/50k$, la croissance du film ne cesse pas et la loi parabolique est vérifiée ; par contre, pour une température de moitié moins élevée, étant donné que $e\psi$ et W' sont du même ordre de grandeur, l'épaisseur critique est seulement de quelques couches atomiques.

Pour l'aluminium, on peut utiliser les valeurs de W' et b déterminées expérimentalement par la mesure de la vitesse de croissance de l'oxyde formé électrolytiquement (p. 6). On obtient ainsi

$$x_{crit} = 10^{-7}e\psi/(2{,}0 - T/300)\text{cm}.$$

$e\psi$ étant évalué en eV. La valeur de cette constante est inconnue ; en admettant qu'elle est 2eV. la figure 7 donne x_{crit} en fonction de la température.

Dans la théorie développée ci-dessus, nous avons admis que les électrons pouvaient quitter le métal et passer à travers l'oxyde sans difficulté. Ceci a lieu par émission thermoionique à la surface métal-oxyde, le travail d'extraction étant φ ; la concentration des électrons dans l'oxyde près de la surface est

$$n_e = 2\,\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}\,e^{-\varphi/kT} \sim 10^{19}e^{-\varphi/kT}\text{cm}^{-3}.$$

Prenons pour le coefficient de diffusion des électrons à travers l'oxyde D_e la valeur 0,25 cm²/sec. La vitesse de croissance de la couche d'oxyde, en supposant

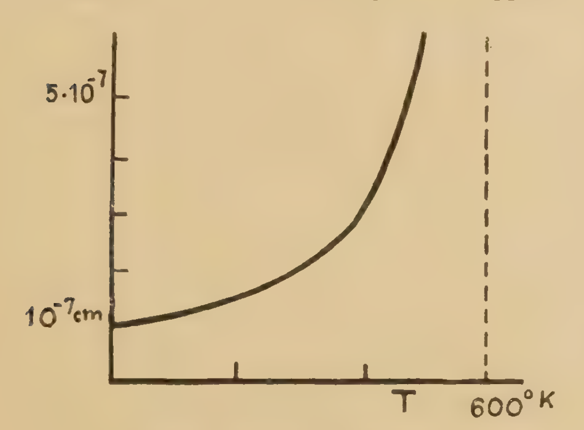


Fig. 7. — Valeurs théoriques de l'épaisseur maximum des films d'oxyde formés sur l'aluminium.

qu'elle est contrôlée par la diffusion des électrons, est $n_e\,\Omega\,D_e x$. Prenant $\Omega = 10^{-22}$ cm³ et $x = 10^{-6}$ cm., nous obtenons une vitesse de croissance d'une couche atomique par mois si

$$\varphi/kT \sim 33.$$

A la température ambiante, il faut donc un travail d'extraction inférieur à 1eV., pour qu'une croissance sensible se produise.

Si $\varphi/kT > 33$ l'émission thermoionique est impossible. Dans ces conditions, la croissance de la couche se produit par suite du passage des électrons par effet tunnel. Cet effet, prévu par la mécanique quantique, permet aux électrons de traverser une barrière de potentiel sans le secours d'aucune énergie d'activation. Si H et x représentent la hauteur et l'épaisseur de la barrière de potentiel, v la composante normale à la barrière de la vitesse de l'électron, le terme dominant dans la probabilité de passage est $e^{-\gamma x}$, où

$$\gamma = 4\pi\sqrt{\mathrm{H}-\frac{1}{2}mv^2}\Big/h.$$

Pour un métal couvert par un film d'oxyde, à condition qu'il y ait à la surface de l'oxyde des atomes d'oxygène prêts à recevoir les électrons, on montre facilement, que si l'on néglige des facteurs de l'ordre de l'unité, le nombre d'électrons traversant la couche, par unité de surface et de temps, est

$$\mathrm{N}v\left(\frac{1}{\gamma' x}\right)^3 e^{-\gamma' x},$$

où

$$\gamma' = 4\pi\sqrt{2m\varphi}\,/h\,;$$

N est le nombre d'électrons par unité de volume dans le métal et v leur vitesse maximum. Pour que ce processus suffise à développer une couche atomique par exemple en 10^6 secondes, il faut avoir

$$\frac{v}{a}\left(\frac{1}{\gamma' x}\right)^3 e^{-\gamma' x} \sim 10^{-6}.$$

Avec $v \sim 10^8$cm/sec., $a \sim 10^{-8}$ cm., cette expression donne

$$\left(\frac{1}{\gamma' x}\right)^3 e^{-\gamma' x} \sim 10^{-22},$$

c'est-à-dire

$$\gamma' x \sim 40.$$

La table ci-dessous donne les valeurs de x correspondant à diverses valeurs de φ

$x = 38$	32	27	22	19	Å
$\varphi = 1$	1,5	2	3	4	eV

On voit que le passage de la barrière par effet tunnel est possible pour des couches d'épaisseur inférieure à 40 Å.

En principe, la croissance des couches d'oxyde peut donc être dans certains cas limitée par ce mécanisme ; les conditions nécessaires pour qu'il en soit ainsi sont :

a) $\varphi \geq 1e$V.

b) L'oxyde ne doit pas dissoudre trop aisément les ions métalliques, de sorte qu'il ne se produise aucune charge ionique d'espace pouvant faciliter le départ des électrons.

S'il en est ainsi, l'on peut prévoir que l'épaisseur limite doit être indépendante de la température, dans un certain domaine, et aussi que cette épaisseur peut être accrue par irradiation de lumière d'une fréquence ν telle que $h\nu > \varphi$ [13]. Pour l'aluminium cependant, il ne semble pas qu'il en soit ainsi, d'abord parce que les électrons semblent passer facilement du

métal à l'oxyde dans les condenseurs électrolytiques, ensuite parce qu'on n'a pas constaté de croissance sensible de la couche d'oxyde par irradiation, au moins jusqu'au proche ultra-violet (13).

BIBLIOGRAPHIE

(1) Voir U. R. Evans. — *Nature*, **157**, 732 (1946).
(2) C. Wagner et R. Grunewald. — *Zeits. f. phys. Chem.*, B. **40**, 455 (1938).
(3) Un trou positif est un endroit où un électron (négatif) manque dans le réseau.
(4) Mott et Gurney. — *Electronic processes in ionic crystals*, Oxford, 1940. Chapitres II, III et V.
(5) Mott et Gurney. — *Loc. cit.*, p. 171.
(6) Mott et Gurney. — *Loc. cit.*, p. 33.
(7) A. Günterschulze et H. Betz. — *Zeits. f. Physik*, **92**, 367 (1933).
(8) E. J. W. Verwey. — *Physica*, **2**, 1059 (1935).
(9) Mott et Gurney. — Chapitre II, éq. (4). Pour simplifier nous remplaçons NN' par N^2.
(10) Mott et Gurney. — *Loc. cit.*, p. 171.
(11) Jost. — *Chemische Reaktion in festen Zustand.*
(12) N. F. Mott. — *Trans. Far. Soc.* (sous presse).
(13) N. Calvera. — *C. R.*, **220**, III (1945). Des recherches récentes [*C. R.*, **224**, 1558, 1713 (1947)] sur l'aluminium ont montré, d'une part, que l'ultraviolet augmente la vitesse d'oxydation mais dans une proportion trop faible pour en déduire que la couche d'oxyde est limitée par la difficulté du passage des électrons ; d'autre part, l'oxydation à haute température semble confirmer la théorie exposée dans cet article.

ACTIONS DE L'EAU OXYGÉNÉE SUR LES ÉLÉMENTS CHIMIQUES ET RÉACTIONS ANODIQUES

Par M. HAISSINSKY

FICHTER et STOCKER [1], par suite d'un examen de certaines oxydations anodiques de composés organiques, ont abouti à la conclusion que parmi tous les oxydants chimiques l'eau oxygénée se rapproche le plus par son action de l'oxygène anodique. Ce point de vue est partagé par GLASSTONE et HICKLING [2], auteurs d'une théorie, suivant laquelle de très nombreuses oxydations anodiques se produisent par l'intermédiaire d'une formation primaire, irréversible, de H_2O_2 :

$$2OH^- \rightleftarrows 2OH + 2e$$
$$2OH \rightarrow H_2O_2.$$

Le fait qu'on observe très rarement la formation anodique d'eau oxygénée, n'a pas échappé à ces auteurs qui essayent d'éviter la difficulté, en admettant que ce composé est concentré dans une couche localisée près de l'anode et que la surface métallique de celle-ci le décompose catalytiquement.

Cette théorie a été critiquée, avec plus ou moins de vigueur, par divers auteurs [3-5]. J'ai montré moi-même [6] qu'elle était difficilement conciliable avec de nombreuses observations électrochimiques, en particulier, avec les expériences que j'ai effectuées en collaboration avec M. COTTIN [7]. Nous avons, en effet, observé que l'eau oxygénée joue un rôle inhibiteur dans la formation anodique des oxydes métalliques supérieurs : PbO_2, MnO_2, Ni_2O_3 (ou NiO_2), CoO_2, Ag_2O_2 (ou Ag_2O_3), PoO_3. Cette action inhibitrice se manifeste même dans la préparation électrolytique des percarbonates et des perborates, bien que ces composés se préparent chimiquement sous l'action de H_2O_2.

Je m'attacherai à montrer dans cet exposé que l'analogie présumée entre les oxydations provoquées par H_2O_2 et les processus anodiques est mal fondée et ne peut pas prétendre à une généralisation quelconque. Nous allons comparer dans ce but les types de transformation que subissent dans les deux cas, d'après les données bibliographiques (*), les composés minéraux des divers éléments chimiques. On sait, en effet, que l'action *finale* de H_2O_2 sur un composé inorganique dissous dans l'eau peut se manifester de diverses manières :

1) passage de l'élément à l'état de valence supérieure : oxydation ($Mn^{II} \rightarrow Mn^{III} \rightarrow Mn^{IV}$) ;

2) passage à l'état de valence inférieure : réduction ($Mn^{VII} \rightarrow Mn^{IV} \rightarrow Mn^{III}$) ;

3) formation d'une liaison —O—O— sans changement de valence ($TiO_3^{--} \rightarrow TiO_4^{--}$) ;

4) formation d'un composé d'addition ($SO_3.H_2O_2$; $Zn(OH)_2. xH_2O_2$).

La structure des composés résultant des actions 3) et 4) est souvent mal connue et leur existence même est parfois contreversée. On sait toutefois que leur liaison —O—O— se comporte du point de vue chimique comme la même liaison dans H_2O_2. Nous les réunirons sous le même nom de « *composés à pont d'oxygène* » ou de « *per-composés* ». Des corps tels que PbO_2, MnO_2, $HMnO_4$, HIO_4, appelés également peroxydes ou peracides, ne seront donc pas compris dans cette catégorie.

Il sera, d'autre part, commode de classer les éléments chimiques dans les 3 groupes suivants :

A. Éléments sans valence (gaz rares) ou avec une seule valence stable en solution aqueuse.

B. Éléments ayant au moins 2 valences dont la supérieure est la plus stable. Comme critère de la stabilité nous prendrons le caractère réducteur de l'élément à l'état de valence inférieure, s'il est nettement plus marqué que le caractère oxydant à l'état de la valence supérieure (Sn, As, U, etc.).

C. Éléments ayant au moins 2 valences et dont l'inférieure ou une inférieure est plus stable : oxydants à l'état de valence supérieure (Cr, Pb, I, etc.).

Comme valences supérieures nous ne considérerons que celles qui sont compatibles avec la position de l'élément dans le système périodique et dont l'existence a été reconnue avec une certitude suffisante. Nous écarterons donc des valences telles que Cr^{VII}, Ti^{VI}, Ce^{VI} etc. qu'on rencontre surtout dans certains anciens ouvrages. Nous admettrons cependant, par

(*) Ouvrages de PASCAL, GMELIN, MELLOR, ABBEG et EPHRAIM et de nombreux mémoires.

analogie avec Au^{III}, l'existence de la valence III pour ses homologues Cu et Ag (pour ce dernier peut être II seulement).

L'attribution de certains éléments au groupe B ou C peut parfois sembler douteuse, mais elle ne change rien dans les conclusions générales auxquelles nous allons aboutir. De même, par suite des contradictions déjà signalées, il est parfois difficile de se prononcer avec certitude sur la nature des composés résultant de l'action de l'eau oxygénée. D'autre part, le fait que l'existence de certains per-composés n'a pas été signalée ne prouve naturellement pas que ceux-ci ne peuvent réellement exister, tout au moins dans certaines conditions. Lorsqu'il s'agit d'éléments rares et peu étudiés, il est cependant possible de recourir à des analogies avec le comportement des éléments homologues, particulièrement si cette analogie s'impose par l'ensemble des autres propriétés. C'est notamment le cas de Fr, Ra, Ac, la plupart des terres rares et très probablement Sc, In, Ga. Par contre, dans les cas douteux d'éléments courants, il semble logique d'admettre que même si la formation d'un percomposé est possible, il est particulièrement instable et que son existence peut être ignorée. En fait, nous traitons ici de composés caractérisés, comme l'eau oxygénée elle-même, par une plus ou moins grande instabilité, et dans les considérations qui vont suivre, nous ne nous intéresserons pas à l'impossibilité absolue d'obtenir tel ou tel composé, ce qui n'aurait pas beaucoup de signification, mais à une probabilité raisonnable pour que l'eau oxygénée réagisse dans un sens ou dans un autre. De même, lorsque la formation anodique de certains composés d'éléments courants n'est pas connue, ceci naturellement n'exclut pas absolument la possibilité d'une telle formation dans des conditions particulières qui nous échappent. On peut tout de même en conclure que cette formation éventuelle est un phénomène rare et difficilement réalisable.

Ces réserves faites, voici les actions de H_2O_2, comparées à celles de l'électrolyse.

A. *Une seule valence ou pas de valence* :

H_2O_2 : 1) pas d'action : F, gaz rares.

2) formation de composés à pont d'oxygène : (H), Li, K, Na, Rb, Cs, (Fr), Be, Mg, Ca, Sr, Ba, (Ra), Zn, Cd, B, Al, Y, (Ga, Sc, In?), La, Nd, (Ac), Si, Ge, Zr, Hf, Th, (Pa).

électrolyse : formation de percomposés : B, (Pa ?)(*).

(*) J'ai observé la formation anodique d'un peroxyde de cet élément avec des quantités de l'ordre de 10^{-5} g. en solution ([8]). Il conviendrait de vérifier ce résultat sur des quantités pondérables avant de se prononcer sur sa nature.

B. *Valence supérieure stable* :

H_2O_2 : 1) oxydation à l'état de valence supérieure seulement : As, Sb, Se, Te.

2) Oxydation et formation d'un pont d'oxygène : Hg, Sm, C, Ti (*), Sn, N, P, V, Nb, Ta, S, Mo, W, U, Re.

Electrolyse : toujours oxydation à l'état de valence supérieure sans formation d'un pont d'oxygène, sauf C, S et peut-être Nb qui forment les acide percarbonique, persulfurique et perniobique (**).

C. *Valence inférieure stable.*

H_2O_2 : oxydation à l'état de valence supérieure ou réduction de celle-ci, suivant les conditions : Cu, Ag, Tl, Pb, Bi, Co.

2) Réduction de la valence supérieure : Au^{III}, Ni^{III} (ou Ni^{IV}) (***), Po^{VI}, Mn^{VII}, Fe^{VI}, Ru^{VIII}, Rh^{IV}, Os^{VIII}, Pd^{IV}, Pt^{VI}, Ir^{VI}, Br^{VI}, I^{VII}, Cl (HClO → HCl).

3) Oxydation et formation d'un pont : Ce, Cr.

Electrolyse : tous les éléments de ce groupe peuvent être oxydés à l'état de valence supérieure ; on ne connaît pas de percomposés préparés anodiquement. Bancroft et Murphy ([12]) avaient essayé d'obtenir par électrolyse l'acide perchromique, mais sans succès. De même, M. Cottin et moi-même, nous n'avons pas réussi à obtenir, dans des conditions électrolytiques très variées, les acides pertitanique et peruranique et le peroxyde de Th.

Cette classification qui porte sur la quasi totalité des éléments du système périodique, montre très nettement la différence profonde dans leur comportement par rapport à H_2O_2 et aux oxydations anodiques. On en tire, en effet, les conclusions suivantes :

L'eau oxygénée oxyde facilement les éléments à l'état de valence supérieure, si celle-ci est la plus stable ; si une valence inférieure est plus stable, l'oxydation ne se produit que dans certaines condi-

(*) Au cours des expériences électrolytiques effectuées sur le titane en collaboration avec Mme Emmanuel ([9]), nous avons parfois observé, après une électrolyse prolongée, la formation sur l'anode de Pt d'une mince pellicule rouge-brun, insoluble dans les acides, soluble dans $HNO_3 + H_2O_2$. Le phénomène étant difficilement reproductible, nous ne nous sommes pas occupés d'éclaircir la nature du dépôt.

(**) F. Ott ([10]) aurait observé la formation d'un sol de l'acide perniobique par électrolyse de $NbCl_5$ en solution sulfurique avec fortes densités de courant conduisant à un dégagement d'ozone.

(***) Pellini et Menghini ([11]) ont signalé la formation d'un oxyde vert $Ni\langle{}^{O}_{O}$ (Ni lié à deux O reliés entre eux) sous l'action de $KOH + H_2O_2$ sur une solution alcoolique de $NiCl_2$. Cette réaction n'a pas été confirmée depuis. En ce qui concerne les produits d'oxydation des hydroxydes de Cu, Ag, Bi et Co par H_2O_2 (en solution alcaline) il est difficile d'affirmer qu'ils sont au même état de valence que les oxydes correspondants préparés à l'anode.

tions ou pas du tout. Plus de la moitié des éléments chimiques forment sous l'action de H_2O_2 des composés que nous avons appelés « à pont d'oxygène ». D'autre part, les oxydations anodiques portent presque toujours les éléments à leurs valences maxima, mais on ne connaît que 5 ou 6 cas, où elles produisent des percomposés sans changement de valence.

Un examen plus attentif conduit cependant à penser que le nombre de ces exceptions est encore plus réduit. En effet, pour la compréhension des processus anodiques, il importe de connaître les transformations qui se produisent *sur l'électrode* ou au voisinage immédiat de celle-ci et non celles qui peuvent avoir lieu chimiquement, au sein de la solution, sous l'action d'un agent produit, lui, à l'anode. Ce sont ces transformations-là que nous comparons avec l'action de l'eau oxygénée. Nous ne considérons pas, par exemple, comme oxydation anodique la formation des peroxydes de Zr et de Th, réalisée par PISSARJEVSKY [13], par électrolyse de solutions de NaCl contenant $Zr(OH)_4$ ou $Th(OH)_4$ en suspension, puisque la réaction est provoquée par le chlore ou NaClO qui a diffusé dans la solution. Or, il semble bien que la formation électrolytique des perborates appartient aussi à ce genre de réactions secondaires, puisqu'elle nécessite la présence de grandes quantités de carbonates. D'après FOERSTER [14], la réaction primaire est la formation d'un percarbonate, qui libère ensuite par hydrolyse H_2O_2. De même, la préparation électrolytique des perphosphates a été réalisée par FICHTER et MULLER [15] en présence de grandes quantités des ions F^- et dans des conditions de production de l'ozone. La formation de ce dernier accompagne également la production électrolytique de l'acide perniobique. Le cas de Pa, comme nous l'avons déjà noté, demande encore des études ultérieures. Restent donc C et S dont le comportement anodique est réellement exceptionnel. Nous reviendrons sur leur cas. Notons toutefois que le percarbonate obtenu anodiquement $K_2C_2O_6$, est différent de K_2CO_4, formé sous l'action de H_2O_2. De même, ce dernier réactif donne avec SO_3 l'acide de Caro, H_2SO_5, qui est un composé d'addition $SO_3 . H_2O_2$ et ses sels ne sont pas connus, tandis que par électrolyse on obtient les persulfates $K_2S_2O_8$, $(NH_4)_2S_2O_8$ etc. Ces derniers, contrairement à l'acide de Caro, ne réagissent pas instantanément avec $KMnO_4$, ne libèrent pas de l'iode de KI, etc.

Dans le travail déjà cité [6], j'ai indiqué les raisons qui semblent expliquer la difficulté d'obtention de H_2O_2 et de ses dérivés à l'anode. De nombreux travaux, anciens et plus récents, ont montré que les anodes de métaux nobles tels que Pt, Rh, Au, avant d'atteindre la surtension nécessaire pour le dégagement de l'oxygène, se recouvrent d'abord d'une mince couche d'oxygène fortement adsorbé et lié, puis d'une couche d'oxydes supérieurs, riches en oxygène actif. Ceux-ci sont particulièrement instables, et nous avons vu que leur formation est empêchée par la présence de H_2O_2, composé instable lui-même et qui tend à céder un atome d'oxygène dès qu'il rencontre un autre composé prêt à en faire autant. Par conséquent, si même on admet la combinaison de deux radicaux OH, formés à l'anode, en H_2O_2, ce produit réagirait immédiatement avec les oxydes anodiques et se décomposerait. Plus probablement, les radicaux OH, dans les conditions, où ils peuvent se former, réagissent instantanément avec le dépôt anodique :

$$Me\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown O} + 2OH \rightarrow MeO + H_2O + O_2$$

L'instabilité des percomposés est généralement analogue à celle de l'eau oxygénée dont ils dérivent, mais certains d'entr'eux pourraient avoir une stabilité plus grande et ne pas se détruire près de l'anode ou se décomposer plus lentement. C'est ainsi que SCHMIDLIN et MASSINI [16] qui ont préparé les acides perphosphoriques H_3PO_5 et $H_4P_2O_8$ par l'action de l'eau oxygénée, éliminent l'excès de celle-ci par un traitement anodique : l'eau oxygénée est détruite, tandis que les peracides sont conservés. De même, nous venons de voir que les persulfates obtenus par électrolyse sont plus stables que l'acide de Caro, composé d'addition de H_2O_2. C'est cette stabilité accrue de certains percomposés qui explique sans doute la possibilité de leur formation anodique.

Cette façon de voir se trouve confirmée, si on examine la liste des éléments qui semblent ne former de percomposés, ni par électrolyse, ni sous l'action de H_2O_2 ou d'autres agentè. Le tableau périodique à 18 colonnes donné ci-après montre qu'ils sont tous compris dans une région bien limitée (marquée par une ligne épaisse). Les nombres donnés au-dessous de chaque élément sont leurs électronégativités (*) telles qu'elles ont été définies par PAULING [17]. Elles ont été calculées par cet auteur pour une trentaine d'éléments et complétées par moi-même [18], à l'aide de

(*) L'électronégativité mesure la tendance d'un atome à attirer vers lui les électrons dans une molécule ; elle est mesurée en él.-volts et est rapportée à $x_H = 2,1$. Elle est différente de l'*électroaffinité* classique qui exprime la tendance d'un *élément* à passer à l'état d'ions *en solution*.

H 2.1																	He
Li 1,6	Be 1,6	B 2,0											C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0	Ne
Na 1,8	Mg 1,6	Al 1,9											Si 1,8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0	A
K 1,9	Ca 1,5	Sc 1,3	Ti 1,8	V 1,9	Cr 2,2	Mn 2,5	Fe^{VI} 2,1 (III)	Co^{IV} 2,1 (III)	Ni^{IV} 2,1 (II)	Cu^{III} 2.3 (II)	Zn 1.9	Ga 1.9	Ge 2.1	As 2,2	Se	Br 2,8	Kr
Rb 2,0	Sr 1,6	Y 1,9	Zr 1,6	Nb 1,9	Mo 2,1	Tc? —	Ru^{VIII} 2,4 (IV)	Rh^{IV} 2,3 (III)	Pd^{IV} 2,5 (II)	Ag^{II} 3,2	Cd 2,1	In 2,0	Sn 2,1	Sb 2,1	Te 2,4	I 2,6	Xe
Cs 2,0	Ba 1,6	TR*	Hf 1,6	Ta 1,8	W 21	Re? —	Os^{VIII} 2,5	Ir^{VI} 2,4 (IV)	Pt^{VI} 2,5 (II)	Au 2,5	Hg? 2,5	Tl 2,3	Pb 2,4	Bi^{V} 2,2 (III)	Po —	At —	Rn
Fr —	Ra —	Ac —	Th 1.5	Pa	U 1.9												

(*) Terres Rares – La 1.5 Ce 1,8 Pr 1,8 Nd 1,6 Sm........Lu. 1,6

données thermochimiques pour tous les autres, à l'aide de l'équation de Pauling :

$$Q = 23{,}06 \sum (x_A - x_B)^2 - 24{,}2 m_O - 55{,}1 n_N$$

où Q est la chaleur de formation d'une molécule considérée à partir des éléments à l'état standard, x_A et x_B les électronégativités des atomes A et B, m_O et n_N les nombres d'atomes O et N contenus dans la molécule, 23,06 est le facteur de transformation de Calories en électron-volts. J'avais montré que les électronégativités des métaux augmentent notablement avec la valence de l'atome donné et qu'elles sont plus grandes dans les oxydes et les fluorures que dans les autres halogénures. Or, d'une façon générale, les peroxydes, les peracides et les persels se forment avec les composés oxygénés d'un élément dans son état de valence maxima (*). Les électronégativités du tableau sont donc celles qu'on calcule d'après la chaleur de formation de l'oxyde le plus élevé. Dans les cas, où celle-ci n'est pas connue, l'état de valence pour lequel le calcul a été fait, est donné à côté de l'électronégativité et la valence maximum connue de l'élément est indiquée en haut et à droite de son symbole.

L'examen du tableau permet de formuler la règle suivante : *Les éléments dont les électronégativités dans les oxydes sont inférieures ou tout au plus égales à* 2,1 *forment des percomposés à pont d'oxygène ; ceux dont les électronégativités sont supérieures à* 2,1 *ne forment pas de tels composés.* Hg, C, S, N et peut-être Cr sont des exceptions à la règle.

(**) L'azote constitue une exception à cette règle ; en dehors du peroxyde NO_3 avec N^V on connaît l'acide pernitreux O = N — O — OH.

La règle s'explique facilement, si on note que l'électronégativité de l'hydrogène $x_H = 2{,}1$, et que la formation d'un percomposé par H_2O_2 consiste dans la substitution d'un atome Me à l'atome H dans la liaison H — O — O⁻ (*) :

$$— Me — O — + H — O — O — H$$
$$\rightleftharpoons — Me — O — O — + H — O — H.$$

Pauling, en effet, a montré que la différence des électronégativités des atomes A et B dans une liaison A-B détermine le caractère ionique de la liaison, donc son énergie de résonance : plus cette différence est grande et plus grande est l'énergie de résonance, c'est-à-dire que la liaison est plus stabilisée. Par conséquent, si x_{Me} est supérieur à x_H, la différence $x_O - x_{Me}$ sera inférieure à $x_O - x_H$, la liaison Me — O — O — sera moins stable que H — O — O — et la réaction n'aura pas lieu, et vice versa, si x_{Me} est inférieur à x_H.

Le comportement chimique des éléments n'est cependant pas déterminé uniquement par les électronégativités et il n'est pas étonnant que la règle présente quelques exceptions. Le peroxyde de mercure HgO_2 a été préparé à basse température par Bredig et Antropoff ([19]) par l'action de H_2O_2 très concen-

(*) La formation et la stabilité des percomposés semblent être liées à la possibilité d'existence d'une liaison Me—O—. Ceci explique le fait que la plupart de ces composés se forment plus facilement en milieu neutre ou alcalin, c'est-à-dire dans des conditions favorables à l'hydrolyse. En milieu acide, les percomposés sont d'autant plus stables que l'élément est plus hydrolysable (Ti, Zr). D'autre part, les percomposés des bases fortes (Na_2O_2, BaO_2) se décomposent par l'eau par suite de l'ionisation du métal et la rupture de la liaison Me—O—. Ces faits justifient le nom de *pont d'oxygène* donné à la liaison —O—O—.

trée sur HgO, et la réaction a été confirmée ensuite par PELLINI (20). C'est un corps instable et explosif. Son existence est toutefois étonnante, si on regarde la place de Hg dans le tableau périodique. Il se pourrait que l'électronégativité de l'élément soit un peu inférieure à la valeur 2,5 donnée dans le tableau. (*) Le soi-disant « acide perchromique «, CrO_5, est également très instable. Quant à l'azote, il présente déjà une autre anomalie, par le fait qu'il forme un peracide même à l'état de valence 3. Enfin nous avons vu que le persulfate est plus stable que H_2O_2. La cause de cette stabilisation et les raisons des exceptions seraient peut-être mieux comprises si on connaissait les variations de l'énergie libre accompagnant la formation de ces composés (par exemple, les potentiels électrochimiques réversibles) (**).

Il est enfin intéressant de noter que tous les catalyseurs puissants de la décomposition de H_2O_2 appartiennent au groupe C de notre classification (métaux nobles, leurs composés, MnO_2, hydroxydes de Ni et de Co), quelques autres, plus modérés, appartiennent soit à ce groupe, soit au groupe B2 (composés de Fe, Bi, Pb, Hg, Cr, Mo, W, HCl, HBr, HI). Ils se trouvent, d'autre part, pour la plupart, à l'intérieur de la ligne d'instabilité des percomposés dans le système périodique, quelques-uns à son voisinage immédiat. Il faut bien se garder de vouloir *a priori* imaginer un mécanisme unique pour l'action de tous ces catalyseurs. La plupart de ceux-ci ont fait l'objet d'études particulières, parfois très approfondies, qui ont montré la complexité de ces phénomènes, où de nombreux facteurs, tels que l'acidité, la concentration, la présence de corps étrangers, l'état de division dans les cas de catalyse hétérogène, etc.., jouent un rôle très important. On ne peut néanmoins s'empêcher de voir dans l'appartenance des catalyseurs au même groupe une indication sur la cause commune de leur action, que divers auteurs ont déjà envisagée (***) dans certains cas particuliers. Nous avons vu, en effet, que la plupart des éléments du groupe C peuvent être oxydés par l'eau oxygénée à l'état de valence supérieure (qui peut être la valence maximum ou une valence intermédiaire), soit être réduits par ce réactif. Ce sont les conditions du milieu : pH, composition de la solution, concentrations des corps réagissants, température, etc. qui définissent le sens de la réaction : oxydation ou réduction, et parfois une faible variation des facteurs suffit à le modifier. Lorsque la réaction va, en particulier, dans le sens d'une oxydation, le produit oxydé est généralement très instable dans le milieu réactionnel et facilement réduit à l'état initial. Il est même probable que les éléments de ce groupe subissent sous l'action de H_2O_2 des changements de valence allant plus loin que les changements apparents (si ceux-ci ne conduisent pas à la valence maximum), mais que la formation des oxydes supérieurs échappe à l'observation par le fait qu'elle est suivie rapidement d'une réduction et que l'état intermédiaire a ainsi une courte durée d'existence. La décomposition catalytique de l'eau oxygénée serait donc une conséquence de ces oxydations et réductions successives du catalyseur se produisant avec une vitesse variable avec la nature du corps et du milieu ambiant. Quel que soit le sens de la réaction, l'eau oxygénée perd son oxygène actif et est plus ou moins rapidement détruite. Dans le cas des catalyseurs appartenant au groupe B2, la catalyse serait due à une cause analogue : formations et décompositions successives de percomposés peu stables.

Conclusions. — 1) L'eau oxygénée forme avec une cinquantaine d'éléments des composés à pont d'oxygène ; elle n'est pas capable de porter les éléments à un état de valence élevée, si celle-ci correspond à un fort pouvoir oxydant (potentiel électrochimique élevé).

2) Les éléments dont on ne connaît pas de percomposés sont tous groupés dans un domaine bien délimité du système périodique. Ils sont caractérisés par des valeurs élevées de leurs électronégativités dans les oxydes, supérieures à 2,1, qui est celle de l'hydrogène.

3) Les très bons catalyseurs de la décomposition de H_2O_2 appartiennent généralement au groupe d'éléments, à plusieurs valences, dont il vient d'être question et ils sont caractérisés par leur capacité à subir sous l'action de ce réactif des oxydations et des réductions, suivant les conditions du milieu.

4) Les processus anodiques tendent à amener les éléments à leur état de valence maximum et produisent rarement des percomposés sans changement de valence. Bien qu'ils conduisent parfois à la formation des mêmes produits que l'eau oxygénée, il ne peut pas être question d'une analogie générale et d'un mécanisme commun.

Ces processus ne peuvent pas non plus être iden-

(*) D'après GORDY (21), l'électronégativité de Hg, calculée à l'aide d'une formule empirique, serait 1,0. Cette valeur paraît toutefois invraisemblable étant donnée la noblesse du métal.

(**) Voir à ce sujet, en relation avec la décomposition catalytique de l'eau oxygénée, BRAY (22) et BANCROFT et MURPHY (12).

(***) Voir, par exemple, pour les sels ferriques, BOHNSON (23); pour les bichromates, BOBTELSKY et BOBTELSKY-CHAJKIN (24) ; pour les sels de Co, ROBERTSON (25).

tifiés avec l'action d'aucun autre oxydant chimique, par exemple avec celle de l'ozone, comme le suppose Colombier (26). Il est vrai que si on utilise de fortes densités de courant, l'ozone formé à l'anode pourrait provoquer des oxydations près de l'électrode et même au sein de la solution. Nous en avons vu un exemple dans le cas de l'acide perniobique. Mais le potentiel normal de la formation de l'ozone :

$$O_2 + H_2O = O_3 + 2H^+ + 2e$$

est très élevé, 2,07 v. en solution acide, 1,24 v. en milieu alcalin, d'après Latimer (27), qui l'a calculé à l'aide de données thermochimiques. Il est donc invraisemblable que des oxydations accompagnées d'une variation d'énergie libre bien moindre, telles que $NiO \rightarrow NiO_2$ ou $PbO \rightarrow PbO_2$, se produisent par l'intermédiaire de cet agent.

C'est là que réside la différence profonde entre les actions anodiques et les oxydants chimiques. Chacun de ces derniers est caractérisé par un potentiel qui ne peut varier qu'entre des limites étroites avec la composition et les activités thermodynamiques des composants de la solution. Il agit donc comme oxydant seulement par rapport à des substances qui ont, dans les conditions du milieu, un potentiel plus bas, car c'est alors seulement que la réaction est accompagnée d'une diminution d'énergie libre. Par contre, le potentiel d'une anode peut être modifié très largement, soit en agissant sur la composition de l'électrlyte, soit par un choix approprié de la nature de l'électrode et surtout par des variations de la densité du courant. Il en résulte une grande richesse d'applications et une souplesse remarquable, mais aussi une grande complexité dans l'interprétation des phénomènes observés.

Paris, Institut du Radium
le 15 juin 1947.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Fichter et Stocker. — *Ber.*, **47** (1914), 2006 ; voir aussi (15).
(2) Glasstone et Hickling. — *Electrolyt. oxidation a. reduction*, London, 1935 ; *Chem. Rev.*, **25** (1939), 407.
(3) Walker et Weiss. — *Trans. Far. Soc.*, **31** (1935), 1011.
(4) Butler et Leslie. — *Ibid.*, **32** (1936), 435.
(5) Bancroft. — *Trans. electrochem. Soc.*, **71** (1935), 195.
(6) Haissinsky. — *Trans. Far. Soc.*, sous presse.
(7) Haissinsky et Cottin. — *C. R.*, **224** (1947), 392, 467.
(8) Haïssinsky. — *J. Chim. Phys.*, **43** (1946), 66.
(9) Haïssinsky et Mme Emmanuel. — *Ibid.*, **34** (1937), 641.
(10) Ott. — *Z. Elektroch.*, **18** (1912), 349.
(11) Pellini et Menghini. — *Z. anorg. Chem.*, **60** (1908), 178.
(12) Bancroft et Murphy. — *J. Phys. Chem.*, **39** (1935), 377.
(13) Pissarjevski. — *Z. anorg. Chem.*, **25** (1900), 378.
(14) Foerster. — *Z. angew. Chem.*, **34** (1921), 355.
(15) Fichter et Muller. — *Helv. Chim. Acta*, **1** (1918), 297.
(16) Schmidlin et Massini. — *Ber.*, **43** (1910), 1162.
(17) Pauling. — *The Nature of the Chemical Bond*, New-York, 1944.
(18) Haissinsky. — *J. Physique*, **7** (1946), 7.
(19) Bredig et Antropoff. — *Z. Elektroch.*, **12** (1906), 581,
(20) Pellini. — *Gaz. Chim. Ital.*, **38** I, (1908), 71.
(21) Gordy. — *Phys. Rev.*, **69** (1946), 604.
(22) Bray. — *Chem. Rev.*, **10** (1932), 165.
(23) Bohnson. — *J. Phys. Chem.*, **25** (1921), 19.
(24) Bobtelsky et Bobtelsky-Chajkin. — *C. R.*, **203** (1936). 1158.
(25) Robertson. — *J. Amer. chem. Soc.*, **48** (1926), 2072.
(26) Colombier. — *L'Etat passif des Métaux*. Public. Sci. du Minist. de l'Air, Paris, 1935.
(27) Latimer. — *Oxidation Potentials*, p. 40, New-York, 1938.

ÉTUDE SUR LE MÉCANISME DE L'ÉLECTROLYSE

Application aux phénomèmes de surtension

Par M. BONNEMAY

RÉSUMÉ

On indique comment on peut interpréter les phénomènes de décharge d'un ion, et d'ionisation d'un atome métallique en utilisant les courbes énergie potentielle distance des complexes ion électrode.

On applique cette interprétation aux phénomènes de surtension, ce qui permet de rendre compte de certains résultats expérimentaux, qui semblaient en désaccord avec la théorie. De plus on rend compte de l'intervention de la structure de l'électrode dans les phénomènes de surtension.

Enfin on montre qu'il est possible de rapprocher les deux interprétations données jusqu'à présent de la surtension, interprétations qui semblaient contradictoires.

1. **Introduction.** — Une solution électrolytique contient des ions. Ces ions échangent certaines forces entre eux ou avec le solvant. L'effet global de ces forces est de retenir les ions dans le sein de la solution. Un ion en solution n'est donc pas soumis aux mêmes actions qu'un ion gazeux ou sec : il est solvaté.

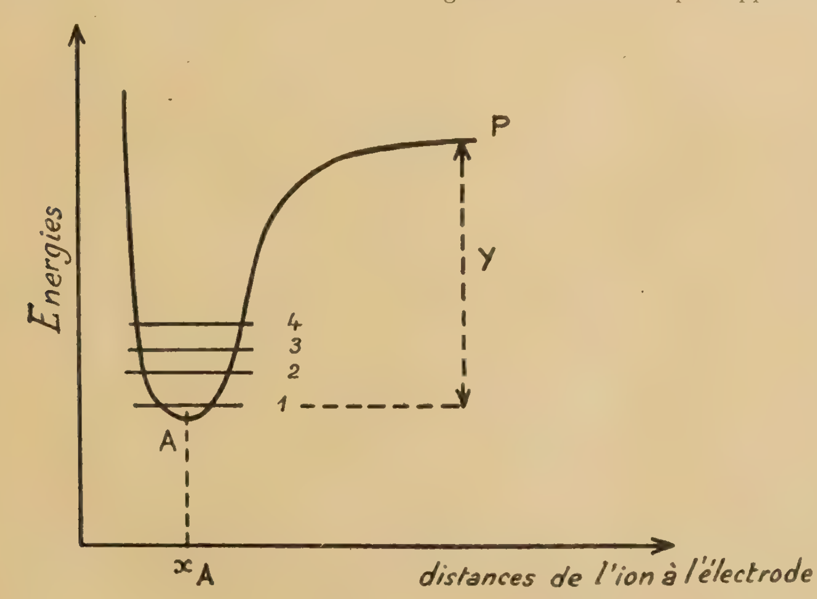


Fig. 1. — Courbe énergie distance du complexe électrode ion sec.

Liaison entre les ions et l'électrode. — Quand on introduit dans la solution une électrode constituée par le métal de l'ion (par exemple une électrode de cuivre dans une solution de sulfate de cuivre) l'ion et l'électrode échangent également des liaisons. Nous nous proposons d'étudier ces liaisons en nous plaçant tout d'abord dans le cas d'un ion sec, ensuite dans le cas d'un ion solvaté.

Plaçons-nous à la surface d'une électrode métallique et considérons un ion métallique sec pouvant se déplacer perpendiculairement à cette surface. La courbe de l'énergie potentielle du complexe électrode-ion sec en fonction de la distance qui sépare l'ion de l'électrode à l'allure indiquée à la figure 1.

Quand l'ion est en A, il occupe sa position d'équilibre par rapport au cristal métallique, il est déchargé, en ce sens que sa charge est statistiquement neutralisée par les électrons du métal.

En réalité, on peut penser que l'ion peut occuper par rapport à l'électrode certains niveaux énergétiques quantifiés qui sont représentés par des parallèles à l'axe des distances de la figure 1 soient 1, 2, 3, 4.

Le plus bas niveau est le niveau fondamental du système. L'énergie nécessaire pour extraire un ion sec de la surface de l'électrode est alors représentée par la distance qui sépare le niveau, qui caractérise l'état énergétique du système, du palier P de la courbe de la figure 1. On notera, avec Gurney, Y la distance qui correspond au cas particulier où le système est dans l'état fondamental.

On peut dans certains cas, calculer la valeur de Y.

Plaçons-nous dans le cas général et considérons un système dans l'état fondamental caractérisé par le

parallèle 1 appelons Y_n l'énergie correspondante ou cas d'un ion portant n charges. Il peut être calculé théoriquement à l'aide d'un cycle (*). On a

$$Y_n = S + I_n - n\Phi. \; (^{**})$$

L'ion solvaté subit également l'action de l'électrode. La résultante des forces auxquelles il est soumis s'obtient en composant les forces agissant sur l'ion sec et celles qui agissent sur les molécules polaires du solvant fixé à l'ion.

L'action de l'électrode sur l'ion solvaté sera donc numériquement différente de celle qui intervient sur l'ion sec.

(*) 1° On éloigne de la surface du métal un atome. Le système métal atome décrit alors la courbe énergie potentielle distance (a) (fig. 2) énergie mise en jeu S (sublimation).

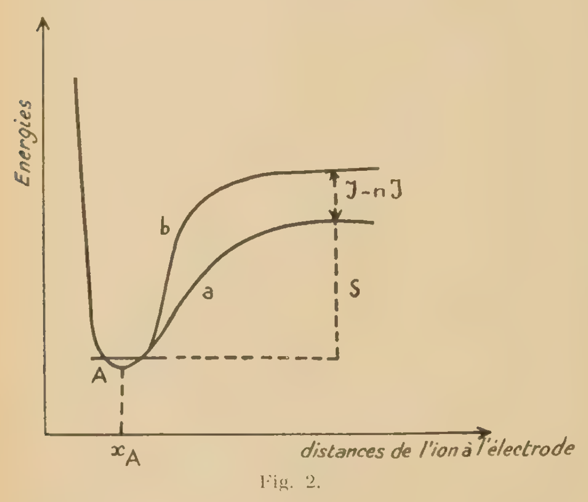


Fig. 2.

2° On ionise l'atome et on réintroduit les électrons libérés dans le métal.

Énergie mise en jeu :

a) énergie d'ionisation de l'état o à l'état n ; I_n.

b) récupération de $n\Phi$; Φ étant l'énergie d'extraction de l'électrode métal.

3° On ramène l'ion dans le métal où il se trouve neutralisé statiquement par les électrons libres. Énergie mise en jeu Y_n ; le système décrit alors la courbe (b).

On voit alors que l'on a :

(1) $$Y_n = S + I_n - n\Phi.$$

Le Tableau suivant emprunté au livre de Gurney donne des valeurs de Y pour certains métaux.

Y en électron volt

Métal	Valeur de Y_1
Cs	2,7
Rb	2,9
K	3
Ag	5,7
Cz	21,3 ← Y_2

(**) I_n énergie d'ionisation de degré n ; Φ énergie d'extraction de l'électron.

La courbe énergie potentielle-distance aura l'aspect représenté à la figure 3.

L'ion solvaté ne pourra pas s'approcher avec ses molécules de solvant aussi près de l'électrode que l'ion sec et l'on aura

$$x_B > x_A \text{ (fig. 1, 3).}$$

On pourra considérer, comme dans le cas précédent que le système peut se trouver dans plusieurs états énergétiques caractérisés par des niveaux 1′, 2′, 3′, 4′ ; 1′ étant le niveau qui correspond à l'état fondamental. L'énergie nécessaire pour éloigner un ion solvaté du voisinage de l'électrode (x_B) jusqu'à l'infini sera représentée par la différence entre le niveau du palier P′ de la courbe et celui qui correspond à l'état énergétique du système électrode-ion solvaté qu'on se propose de dissocier. On notera Z

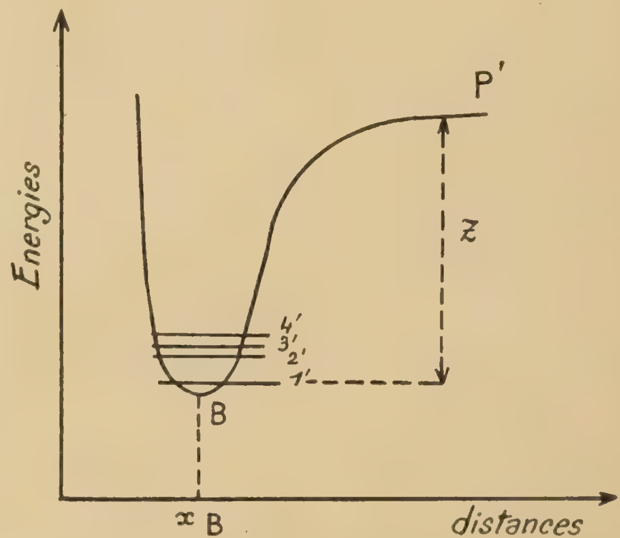


Fig. 3. Courbe énergie distance du complexe électrode ion solvaté.

cette énergie qui correspond au cas particulier où le système est à l'état fondamental (*) (fig. 3).

(*) Dans l'état actuel des choses on ne possède aucune donnée sur les valeurs numériques de cette énergie Z. On peut seulement établir une relation entre Y, Z, la variation d'énergie libre E′ — E qui caractérise le passage de l'ion du cristal à la couche immédiatement voisine de l'électrode dans la solution (ion solvaté) et l'énergie H_s de solvatation.

Considérons en effet la figure 4 où (1) représente la courbe énergie potentielle distance ion sec électrode et (2) la même courbe se rapportant à l'ion solvaté on voit de suite que l'on a :

$$Y = AB + BC + CD = E' - E + Z + H_s.$$

La branche D et D′ correspondent respectivement à l'ion

II. **Solvatation et désolvatation d'un ion au voisinage de l'électrode. Ionisation et décharge** (**). — Quand un ion solvaté se rapproche réversiblement de la surface de l'électrode, l'énergie potentielle du complexe électrode-ion décrit la courbe énergie-distance correspondante (courbe 2) figure 5, on voit que lorsque l'abscisse de l'ion sera inférieure à x_B, l'énergie potentielle augmentera quand l'ion s'approchera de l'électrode. Quand l'ion dépasse le point I d'intersection des courbes (2) et (3), qui correspond au système électrode-ion sec, l'énergie du système solvaté va se trouver supérieure à celle du système sec pour une même position de l'ion. Le système sec sera seul stable dans ces conditions, il y aura désolvatation. En d'autres termes le point I d'abscisse x_I marque la limite de stabilité du système électrode-ion solvaté ; à gauche de ce point, seul peut exister d'une manière stable le système électrode-ion sec. La désolvatation se produit donc en I. L'ion désolvaté va alors occuper sa position d'équilibre par rapport au cristal, caractérisée par le point A. A ce moment sa charge se trouve statiquement neutralisée par les électrons du métal : *il est déchargé.* Au moment où l'ion rompt ses liaisons avec le solvant, le système électrode-ion solvaté se trouve dans un état énergétique caractérisé par l'énergie d'activation w qui représente l'écart entre le niveau du point I et celui qui caractérise l'état fondamental du système.

Considérons maintenant la transformation inverse de la précédente, c'est-à-dire imaginons un ion sec qui s'éloigne de la surface du cristal métallique d'une manière réversible en partant de sa position d'équilibre. L'énergie du complexe électrode-ion sec croît quand la distance augmente en suivant la courbe (1) (fig. 5). A droite du point I le complexe sec n'est plus stable alors que le complexe solvaté est stable, la solvatation intervient alors. Il apparaît donc que pour qu'un ion du cristal passe en solution, le niveau énergétique du complexe électrode-ion sec qui lui correspond doit être caractérisé par l'énergie W' différence entre le niveau de I et celui de l'état fondamental du système électrode-ion sec. Quand l'ion a dépassé le point I il ne rejoint plus en général spontanément le métal, il reste en solution. *Le métal s'est ionisé.*

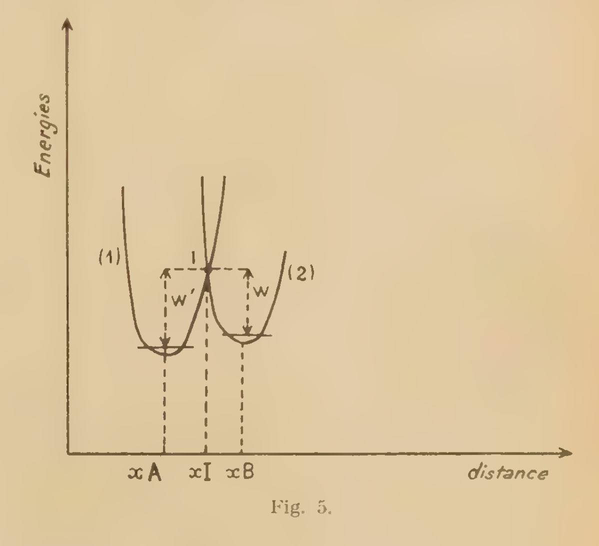


Fig. 5.

Conséquences. Courant de décharge. Courant d'ionisation. — Dans tout ce qui va suivre, et par approximation, nous admettons que les ions obéissent, au point de vue de la répartition énergétique à la loi de Boltzmann.

Le fait d'admettre que cette loi s'applique aux ions liés au métal à la surface de l'électrode, peut pa-

---

sec libre et à l'ion solvaté libre. De la formule précédente on tire :

(2) $$Z = Y - (E' - E) - H_s$$

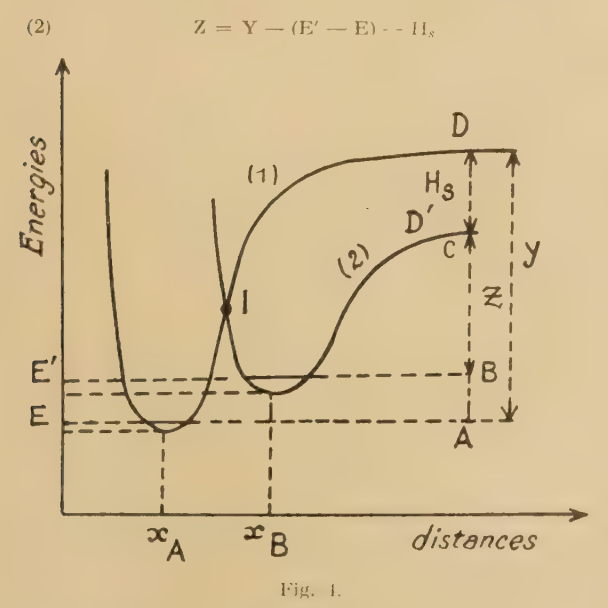


Fig. 1.

Y est connu pour certains métaux.
H_s est connu dans certains cas.
E' — E représente la chute de potentiel électrique entre l'électrode et la couche de solvant immédiatement voisine. On ne possède malheureusement encore aucune donnée de la valeur de cette variation de potentiel.

(**) Pour la simplicité de l'exposé, nous nous exprimons maintenant comme si l'énergie des complexes considérés n'était pas quantifiée. Cela ne changera rien aux conclusions auxquelles nous aboutirons.

raître assez arbitraire, car on peut penser que le système ion sec électrode est un système localisé et que la statistique de Boltzmann ne peut lui être appliquée.

Mais, cette hypothèse se trouve justifiée, dans la plupart des cas par un bon accord entre les résultats auxquels elle conduit et l'expérience (*), nous l'admettrons donc, bien qu'elle ne soit pas absolument rigoureuse.

Dans ces conditions, d'après ce que nous avons vu précédemment, le nombre d'ions qui peuvent se décharger est donné par

$$N_1 = N_0 C^{-\frac{W}{RT}}.$$

N_0 représentant la concentration totale en ions au voisinage de l'électrode et W l'énergie d'activation *moyenne* de décharge.

Le courant de décharge s'exprimera alors par :

$$I_d = kz\varepsilon N_0 e^{-\frac{W}{RT}}$$

k = constante,
z = valence,
ε = charge de l'électron.

De même le nombre des ions qui pourront passer en solution sera donné par

$$N_2 = Ae^{-\frac{W'}{RT}}$$

où A est une constante du métal désignant le nombre total des ions secs à la surface de l'électrode et W'_1 l'énergie d'activation moyenne du processus d'ionisation.

Le courant d'ionisation sera donc :

$$I_i = k'z\varepsilon Ae^{-\frac{W'}{RT}}$$

où k' est une constante.

Nous allons maintenant appliquer les idées qui viennent d'être développées à l'étude de la surtension.

III. **Application à l'étude de la surtension.** — 1° *Position du problème.* — Une électrode plongée dans une solution présente en général une différence de potentiel par rapport à cette solution. Cette différence de potentiel dépend de la densité de courant. Si nous appelons V_0 la différence de potentiel à courant nul et V_i celle qui correspond au courant i la surtension sera :

(3) $$\eta_i = V_i - V_0.$$

L'origine de cette surtension n'est pas encore éclaircie et elle est depuis fort longtemps l'objet de nombreux débats, entre les chercheurs qui s'intéressent au mécanisme de l'électrolyse.

Jusqu'à présent, deux groupes de théories se trouvent en présence.

Les théories du premier groupe attribuent la surtension au processus d'intégration de l'ion à l'électrode ; à la formation ou à la disposition de centres de décharge, à la surface de l'électrode au cours du dépôt d'où il résulterait dans certains cas des retards à la cristallisation. On admet dans ces théories que la vitesse d'intégration de l'ion déchargé à l'électrode est faible devant celle du processus de décharge. Ces théories mettent particulièrement l'accent sur l'effet de la micro-structure de l'électrode (*).

R. AUDUBERT (**) reprenant des idées qu'il avait déjà émises en 1924, a établi en 1938 une théorie de la surtension, dans laquelle il admet que l'énergie d'activation de décharge W dépend de la surtension suivant la formule

$$W = W_0 - \alpha zF\eta$$

où W_0 représente l'énergie d'activation à courant nul et η la surtension.

α un facteur constant qui caractérise l'aptitude de l'ion qui se dépose à s'activer sous l'influence d'un champ électrique. On appelle α le facteur de transfert d'énergie de décharge.

De même on écrira que l'énergie d'activation d'ionisation est

$$W' = W_0' + \beta zF\eta$$

où β est le facteur de transfert d'énergie du processus d'ionisation.

En calculant alors le courant de décharge et celui d'ionisation et en écrivant que le courant total est égal à leur somme algébrique on arrive alors facilement à l'équation.

(4) $$I = Ce^{-\frac{W}{RT}} e^{\frac{\alpha Fz\eta}{RT}} \left(1 - e^{-\frac{(\alpha+\beta)Fz\eta}{RT}}\right).$$

Cette formule rend compte d'une manière satisfaisante de la courbe, surtension-courant dans les cas suivants :

$$(\overline{N_3}), (\overline{OH}), (Ni^{++}), (Cu^{++}), (Hg^{++}), Hg_2)^{++}$$

au moins tant que la densité de courant n'est pas trop grande et que, dans le cas des métaux solides, la concentration n'est pas trop faible.

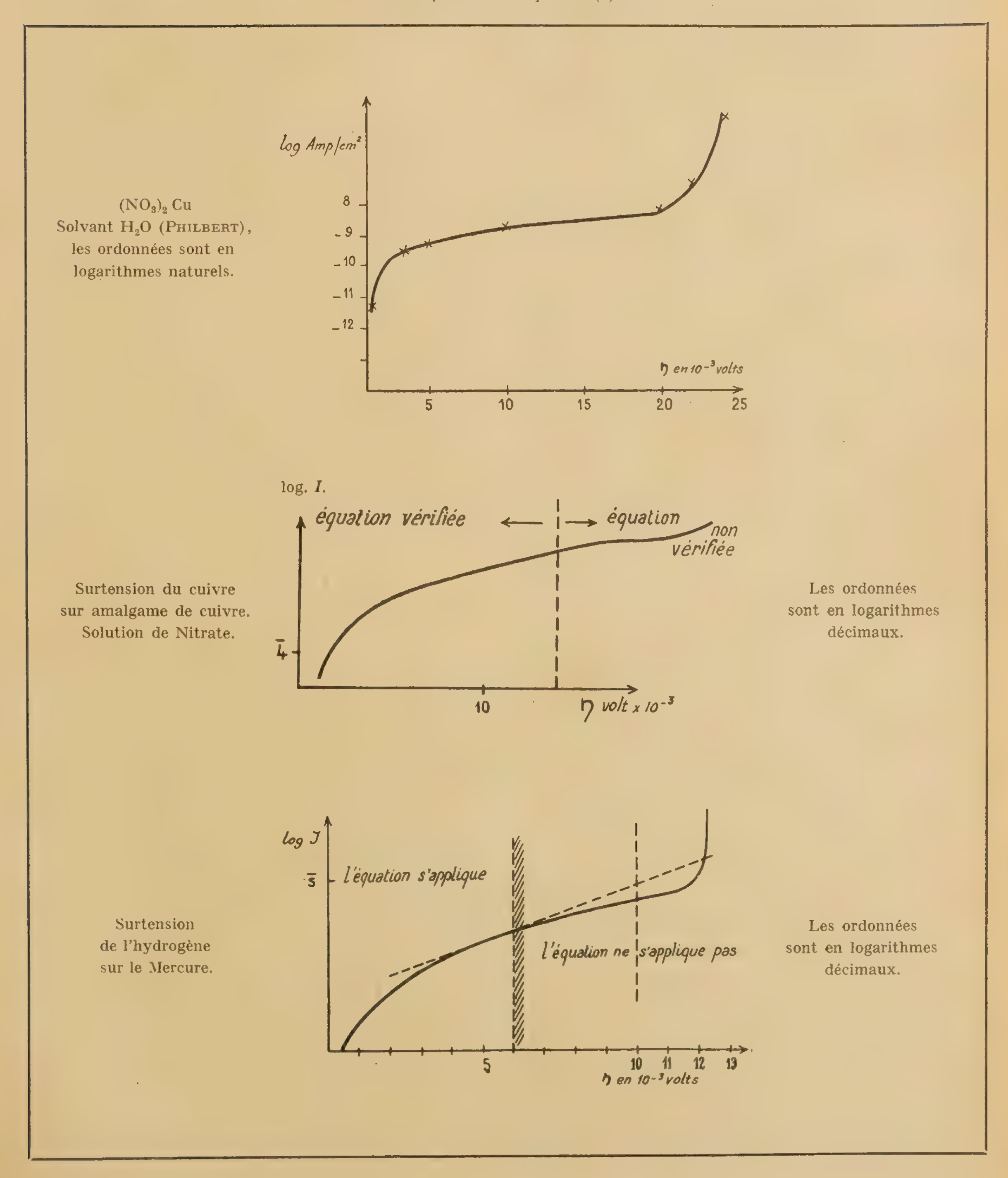
(*) En particulier on retrouve, à partir de cette hypothèse la loi de NERNST.

(*) En fait l'énergie d'activation varie d'un complexe électrode ion à l'autre, mais nous raisonnons ici sur des valeurs moyennes.

(***) W et W' correspondent à 1 mol. gr. puisqu'on utilise la constante R et non k.

PLANCHE I

Vérification de l'équation (4)



$(NO_3)_2$ Cu
Solvant H_2O (PHILBERT), les ordonnées sont en logarithmes naturels.

Surtension du cuivre sur amalgame de cuivre. Solution de Nitrate.

Les ordonnées sont en logarithmes décimaux.

Surtension de l'hydrogène sur le Mercure.

Les ordonnées sont en logarithmes décimaux.

Les deux groupes de théories dont nous venons de parler semblaient jusqu'à présent s'opposer d'une manière radicale, et si l'on pouvait reprocher aux théories du premier groupe de conduire à des résultats se prêtant mal à la vérification expérimentale quantitative, on pouvait également faire remarquer que la théorie du second groupe laissait sans explication le fait souvent observé que la surtension dépend de la structure des électrodes.

2° *Interprétation.* — En appliquant les idées qui ont été développées dans la première partie de ce travail au cas de la surtension, nous allons voir qu'il est possible, non seulement de donner une interprétation physique précise des constantes qui figurent dans l'équation d'AUDUBERT, sous le nom de facteur de transfert d'énergie, mais encore de lever un certain nombre de contradictions qui semblaient encore exister entre la théorie et l'expérience (planche 1).

De plus, nous comprendrons comment la structure de l'électrode peut influencer le processus électrochimique et nous pourrons ainsi établir une liaison entre les théories du premier et du second groupe.

D'après la théorie de R. AUDUBERT les ions solvatés voisins de l'électrode, se trouvent activés par le champ électrique qui existe au voisinage de cet électrode dans la solution. Cette activation se traduit par une modification de la courbe énergie potentielle distance du complexe électrode ion solvaté, qui se trouve déplacée vers les grandes valeurs des énergies. Tant que la surtension (qui contrôle la variation du champ électrique) au voisinage de l'électronade n'est pas trop grande, on peut admettre que la courbe se trouve simplement translatée, parallèlement à l'axe des énergies de la quantité $z\varepsilon\eta$ (z et ε ayant la même signification que précédemment).

Examinons ce que deviennent dans ce déplacement les énergies d'activation W et W'. La figure 6 nous montre que lorsque la courbe (2) se translate de $\Delta E = Z\varepsilon\eta$ l'ordonnée du point I se trouve modifiée de

$$\Delta U = K\Delta E$$

$K < 1$ quand la pente est finie.

L'énergie d'activation de décharge est alors mesurée par le segment.

$$W_1 = AB' - AA' = AB + BB' - AA'$$

soit

$$W_0 + (K - 1)\Delta E.$$

Cette expression s'identifie avec l'expression :

$$W = W_0 - \alpha z F \eta$$

de la théorie de R. AUDUBERT et l'on tire

$$\alpha = 1 - K.$$

Considérons maintenant l'énergie d'ionisation ; cette énergie passe de la valeur W'_i à W' et l'on a :

$$W_i' = W_0' + K\Delta E \text{ (fig 6).}$$

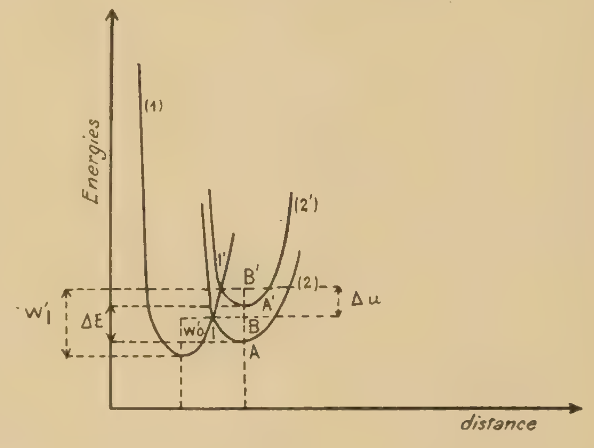


Fig. 6.

En identifiant avec l'expression correspondante de la théorie d'AUDUBERT :

$$W_i' = W' + \beta z F \eta$$

on obtient :

$$\beta = K$$

d'où il résulte

$$\alpha - \beta = 1.$$

Calcul des facteurs de transfert d'énergie. — Nous nous proposons maintenant d'exprimer les facteurs α et β en fonction des pentes des courbes 1 et 2 en I. Supposons que l'on provoque une variation infiniment petite d'énergie E. Nous allons calculer la variation ΔW correspondante. Prenons l'origine au point I on voit alors que la variation d'ordonnée du point d'intersection des deux courbes est égale à l'ordonnée du point I' dans le système des coordonnées d'origine I et puisque ΔE est très petit, on obtient par un calcul facile : (fig 7).

$$\alpha = 1 - \frac{1}{1 - \frac{\Psi' x_1}{F' x_1}} \qquad (5)$$

$$\beta = \frac{1}{1 + \frac{\Psi' x_1}{F' x_1}}. \qquad (6)$$

$F(x)_I$ représente pente de courbe (1) au point I. $\psi'(x)_I$ représente pente de la courbe (2) au point I

dans le système de coordonnées d'origine O, or, on a, d'après ce que nous avons vu précédemment : $\beta = K$, donc

(7) $$\Delta U = \frac{1}{1 - \frac{\Psi' x_1}{F' x_1}} \Delta E$$

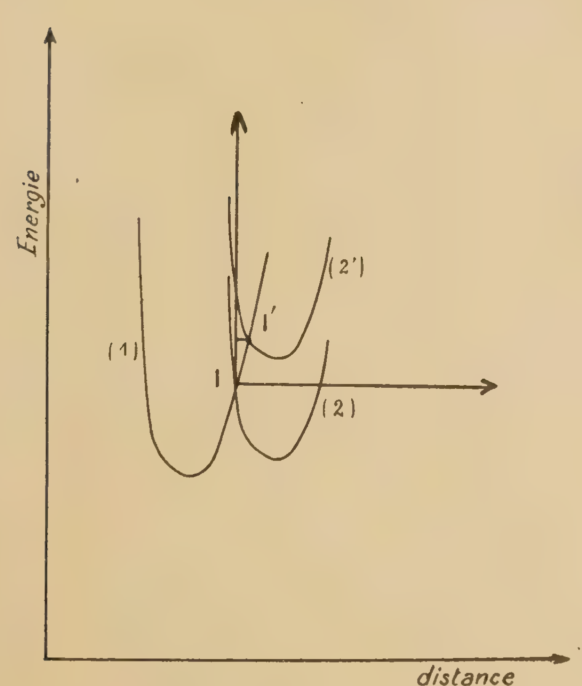


Fig. 7.

la variation de l'abscisse du point 1 s'exprime de même par

(8) $$\Delta X = \frac{F' x_1}{1 - \frac{\Psi' x_1}{F' x_1}} \Delta E.$$

On voit que les coefficients α et β dépendent du rapport des pentes des courbes (1) et (2) à leur point d'intersection. D'après ce calcul, il n'y a pas de raison pour que les quantités α et β restent constantes au cours d'une expérience ; quand on observe ce phénomène c'est que dans le domaine étudié le rapport $\frac{\Psi' x_1}{F' x_1}$ varie peu.

Les expressions que nous venons de calculer, permettent d'expliquer certains aspects des courbes expérimentales qui ne sont pas prévus par la formule (4) (voir Planche I).

Quand la densité de courant augmente, la valeur de $\frac{\Psi' x_1}{F' x_1}$ au point d'intersection I diminue (fig. 8) et α tend vers O, pour les grandes densités de courant d'après la formule (5). L'expérience (*) est en bon accord avec cette prévision, on constate en effet, dans de nombreux cas, pour les ions métalliques que α diminue pour les grandes densités de courant. (Pl. I)

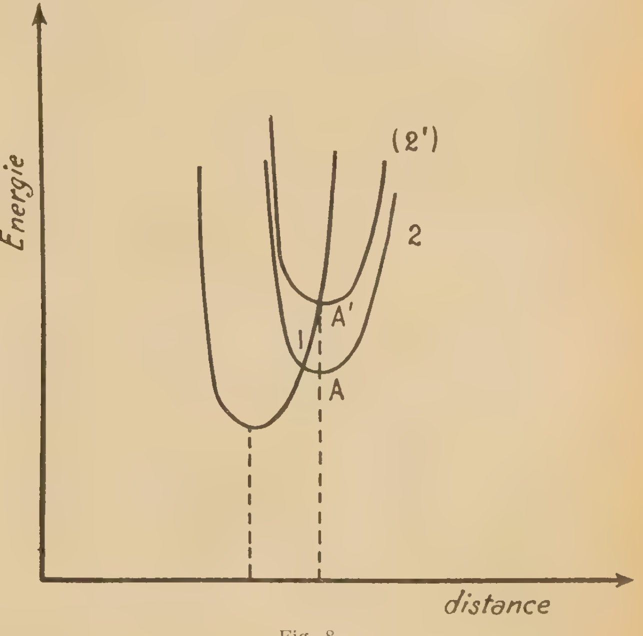


Fig. 8.

Enfin, quand on pousse l'expérience à des densités de courant encore plus importantes, on constate qu'à partir d'une certaine valeur de l'intensité, la surtension n'augmente plus ; ceci s'explique encore en considérant les courbes précédentes (fig. 8). Lorsque le point d'intersection I se trouve au minimum de la courbe 2. L'énergie d'activation de décharge devient nulle ; il n'y a donc plus accumulation d'ions au voisinage de l'électrode et par suite la surtension cesse d'augmenter.

Étude de la décharge et de l'ionisation. — La considération des courbes précédentes va nous permettre de préciser le mécanisme de la décharge et de l'ionisation et d'expliquer pourquoi l'expérience donne généralement $\alpha + \beta < 1$ alors que la théorie conduit à $\alpha + \beta = 1$. Plaçons-nous à densité de courant constante ; c'est-à-dire que, sur la figure 9, la courbe 2 restera fixe. Nous voyons que l'énergie W de décharge sera d'autant plus faible que la courbe (1) qui correspond à l'ion sera plus basse. La décharge

(*) rappelons que α est proportionnel à la pente de la courbe log I = $f(\eta)$ (formule 4).

aura donc lieu, de préférence en suivant un chemin qui comporte une courbe 1 basse.

Examinons maintenant l'énergie d'ionisation W' ; on voit sur la figure 9 que dans les mêmes conditions que précédemment, W' est d'autant plus faible que la courbe (1) est plus haute. L'ionisation se produira donc de préférence suivant un chemin qui comporte une courbe (1) haute.

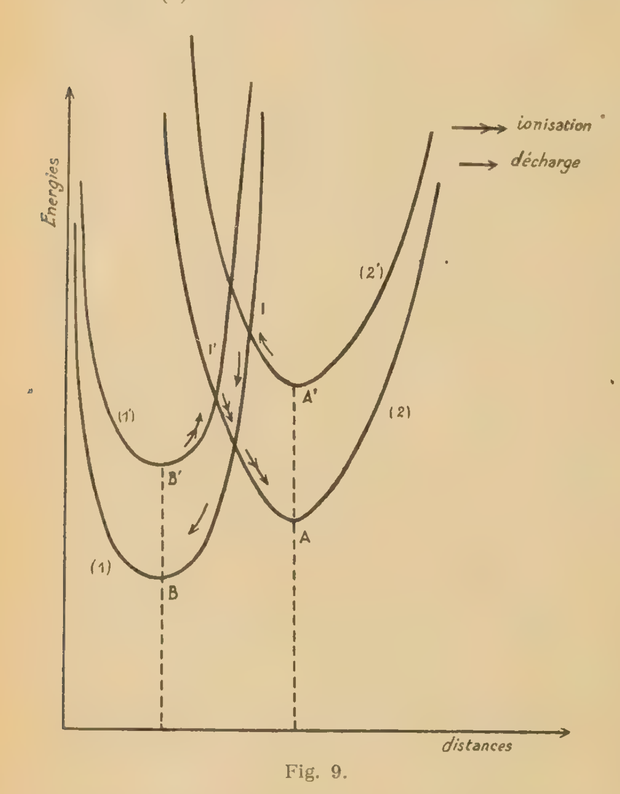


Fig. 9.

Autrement dit le chemin suivi à la décharge n'est pas, en moyenne, le même que celui qui est suivi pour l'ionisation. Par exemple, la décharge se fait suivant A'IB et l'ionisation suivant B'I'A.

Or, nous avons vu que les coefficients α et β dépendent des pentes des courbes à leur point d'intersection. On a :

$$\beta_1 = \frac{1}{1 - \frac{\Psi' x_1}{F' x_1}}.$$

Mais la grandeur que l'on atteint expérimentalement est

$$\alpha + \beta_{1'} \qquad \text{avec} \qquad \beta_{1'} = -\frac{1}{1 - \frac{\Psi'_{1'}}{F'_{1'}}}.$$

Il en résulte que l'on doit bien avoir

$$\alpha + \beta_{1'} < 1 \qquad \text{puisque} \qquad |\Psi'_1| > |\Psi'_{1'}| \qquad F'_1 < F'_{1'}.$$

Toutefois, à courant nul, on observe que la formule de Nernst s'applique correctement. Or, la vérification de cette formule nécessite $\alpha + \beta = 1$; ceci conduit donc à penser que les processus de décharge et d'ionisation sont symétriques à courant nul.

Il reste donc à montrer que cette dernière conclusion n'est pas en contradiction avec la façon de voir précédente, et que le phénomène symétrique à courant nul, peut devenir dissymétrique pour une densité de courant donnée.

Remarquons tout d'abord que pour un complexe ion sec électrode auquel correspond la courbe 1 (fig. 9) l'énergie d'ionisation sera d'autant plus grande, donc l'ionisation plus difficile, que la courbe 2 sera plus haute ; c'est-à-dire que la densité de courant sera plus forte.

Dès lors, on peut penser qu'à courant nul l'énergie d'ionisation est assez faible pour que la dissolution puisse produire à partir de tous les complexes. Dans ces conditions, le phénomène est symétrique et on a $\alpha + \beta \rightarrow 1$. quand la densité de courant $\rightarrow o$.

Intervention de la structure de l'électrode. — Dans tout ce qui précède, nous avons raisonné sur des courbes d'énergie électrode-ion moyennes, c'est-à-dire sur les courbes idéales qui se rapporteraient au cas où tous les systèmes électrode-ion auraient la même structure.

En fait, les choses ne se passent pas ainsi, car les forces qui s'échangent entre l'ion et l'électrode dépendent de la micro-structure du cristal métallique dans la région qui avoisine l'ion. Nous nous proposons maintenant de tenir compte de cette dispersion des caractéristiques des courbes énergie-distance.

L'énergie potentielle mutuelle des systèmes ion-électrode peut se diviser en deux parties, l'une se rapportant à la structure du complexe considéré, l'autre à l'ion qui s'y trouve intégré. La surtension, dépend donc de la structure du métal de l'électrode et d'une manière plus précise, de la répartition en fonction de l'énergie des complexes électrode-ion à sa surface.

Reprenons le calcul des courants de décharge et du courant d'ionisation que nous avons déjà effectué d'une manière simplifiée.

a) *Courant de décharge.* — Le nombre des complexes électrode-ion sec pour lesquels l'énergie nécessaire est comprise entre E et E + dE est :

$$\Phi(E)dE.$$

$\Phi(E)$ étant la fonction de répartition des systèmes considérés.

Le nombre des complexes électrode-ion solvaté (2) dont l'énergie minima est comprise entre E′ et $E' + dE'$ est de même :

$$\varphi(E')dE'$$

ou $\varphi(E')$ est la fonction de répartition.

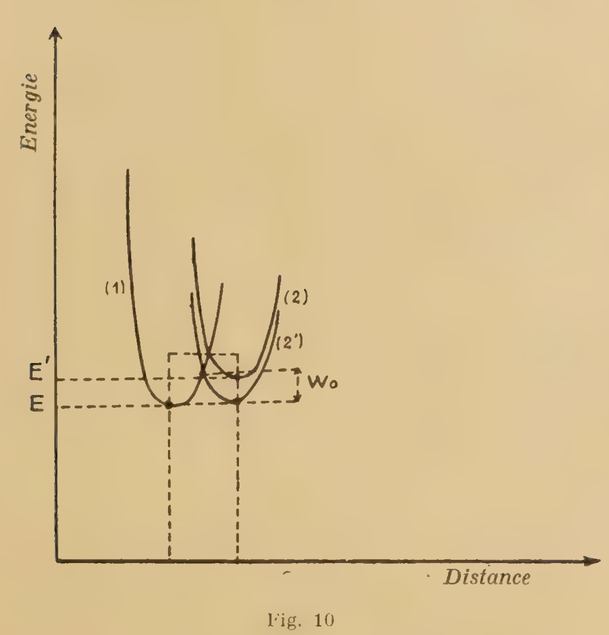


Fig. 10

Considérons alors un centre de décharge caractérisé par l'ensemble des courbes (1) d'énergie minima E et (2) d'énergie minima E′ et essayons d'exprimer l'énergie d'activation de décharge W_i. La considération de la figure 10 nous montre que l'on peut écrire en absence de surtension :

$$W_i = W_0 - \alpha'(E' - E).$$

α' étant une constante inférieure à 1.

On peut toujours en effet considérer la courbe 2 comme déduite de la courbe 2′ par une translation parallèle à l'axe des E d'amplitude $E' - E$. W_o représente alors l'énergie d'activation qui serait nécessaire dans le cas particulier où l'on a $E - E' = o$ (remarquons que dans ce cas l'énergie de décharge est égale à celle d'ionisation).

Si maintenant nous nous trouvons en présence d'une surtension η l'énergie sera :

$$W_i = W_0 - \alpha'(E' - E) - \alpha F z \eta.$$

La proportion des ions qui pourront se décharger dans de telles conditions sera

$$e^{-\frac{W_0 - \alpha'(E' - E) - \alpha F z \eta}{RT}}.$$

Or, le nombre de centres de décharge caractérisés par des énergies minima comprises respectivement entre $E + dE$ et $E' + dE'$ est

$$\Phi(E)\varphi(E')dEdE' = dN.$$

Le courant de décharge sera alors :

$$I_d = KFz\int_0^\infty\int_0^\infty \Phi(E)\varphi(E')e^{-\frac{W_0 - \alpha'(E' - E) - \alpha F z \eta}{RT}}dEdE'. \tag{9}$$

b) *Courant d'ionisation.* — Un raisonnement identique à celui que nous venons de faire montre que dans le cas de l'ionisation on peut écrire :

$$W_i' = W_0 + \beta'(E' - E) + \beta F z \eta$$

et que le courant d'ionisation s'exprime par

$$I_i = K'Fz\int_0^\infty\int_0^\infty \Phi(E)\varphi(E)e^{-\frac{W_0 + \beta(E' - E) + \beta F z \eta}{RT}}dEdE'. \tag{10}$$

Le courant total s'écrira alors

$$I = zF\left[\int_0^\infty\int_0^\infty K\Phi(E)\varphi(E')e^{-\frac{W_0 - \alpha'(E' - E) - \alpha F z \eta}{RT}}dEdE' - \int_0^\infty\int_0^\infty K'\Phi(E)\varphi(E')e^{\frac{W_0 + \beta'(E' - E) + \beta F z \eta}{RT}}dEdE'\right]. \tag{11}$$

Cette expression est la relation générale qui existe entre l'intensité et la surtension.

Si l'on remarque que $\eta = o$ quand $I = 0$, on tire

$$\frac{K}{K'} = \frac{\int_0^\infty \int_0^\infty \Phi(E)\varphi(E')e^{-\frac{\beta'(E'-E)}{RT}} dE dE'}{\int_0^\infty \int_0^\infty \Phi E \varphi(E')e^{\frac{\alpha'(E'-E)}{RT}} dE dE'}.$$

L'expression se simplifie beaucoup si on admet comme on le fait dans la théorie de R. AUDUBERT que α et β sont des constantes. On peut alors écrire :

$$I = Ae^{\frac{\alpha F z \eta}{RT}} - Be^{\frac{\beta F z \eta}{RT}}. \qquad (12)$$

A et B étant des sommes doubles indépendantes de η et dépendant seulement des énergies E et E′ qui caractérisent les courbes énergie potentielle distance des complexes électrode ion à courant nul, c'est-à-dire, en dernière analyse de la structure de l'électrode (*).

L'expression 12 se ramène immédiatement à l'équation de R. AUDUBERT dont nous avons déjà indiqué le bon accord avec l'expérience.

L'équation de R. AUDUBERT apparaît donc ici comme un cas particulier de l'équation plus générale que nous venons d'établir. Elle permet en outre, de comprendre le mécanisme de l'intervention de la structure de l'électrode.

L'effet de structure modifie la valeur des constantes A et B. Tant que le dépôt se fait de telle manière que ces constantes (c'est-à-dire en dernière analyse que les fonctions Φ(E) et φ(E′) ne sont pas modifiées), la formule de R. AUDUBERT est valable.

Quand au contraire le dépôt modifie profondément la structure primitive de l'électrode de telle manière que les caractéristiques des fonctions (E) et φ(E′) sont modifiées d'une manière appréciable, alors les grandeurs A et B varient avec la densité de courant et l'équation n'est plus vérifiée. Il n'en est pas moins vrai que le processus intime du phénomène reste le même, mais il s'y superpose alors un effet de structure qui provoque une déformation des courbes surtension courant.

Ce fait est particulièrement bien illustré par la comparaison des résultats des études de surtension sur électrode solide et sur amalgame de cuivre en solution de Nitrate.

(*) Pour une solution donnée

Dans un certain domaine de concentrations la formule (4) n'est pas vérifiée dans le cas du cuivre solide, alors qu'elle se trouve vérifiée dans le cas des amalgames à une phase. Si on utilise alors un amalgame à deux phases, la formule (4) n'est de nouveau plus vérifiée. Dans le cas des amalgames à une phase, la structure de la surface reste constante et on comprend que la formule s'applique ; quand apparaît une phrase solide, le dépôt modifie constamment dans les conditions de l'expérience, la structure de la surface donc les fonctions Φ(E) et φ(E′) et par suite la formule ne s'applique plus, comme pour une électrode solide.

De même, on peut penser que le fait que la formule (4) se trouve vérifiée, même avec des éectrodes solides dans certains domaines de concentration est lié au fait que la structure d'un dépôt dépend plus ou moins de la densité de courant suivant la composition des bains électrolytiques.

Conclusion. — Nous voyons donc que tout en admettant la théorie électrochimique de la surtension, il est possible de rendre compte de l'effet structure de l'électrode. Il apparaît de plus qu'il n'existe pas en fait de contradiction entre les deux groupes de théories qui prétendent rendre compte de la surtension mais, au contraire, que chacun de ces deux groupes apparaît bien plutôt comme un aspect particulier des points de vue qui viennent d'être développés ici.

Quand le dépôt en s'effectuant, ne modifie pas sensiblement l'état de surface de l'électrode, les théories du second groupe rendent bien compte du phénomène ; quand la structure de la surface de l'électrode est modifiée par le dépôt se reformant constamment, alors l'effet des variations des constantes A et B de l'équation devient prépondérant et la formule d'AUDUBERT n'est plus vérifiée. Mais il convient de remarquer que dans les deux cas le mécanisme profond du phénomène est le même, ses effets étant seulement masqués dans le second cas, par un phénomène somme toute secondaire.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Voir travaux de VOLMER et de son école sur la surtension de H_2 et des métaux
(2) Sur le mécanisme de l'électrolyse. R. AUDUBERT. — *J. Physique*, 1942, IV. N° 5, mai 1942.
FRUMKIN. — *Z. phisicol. chem.*, 1930, 149.
(3) PHILBERT. — *J. chim. Phys.*, 1943.

DÉPÔT DE POLONIUM SUR LE MERCURE

Mlle C. CHAMIÉ et M. HAÏSSINSKY, Institut du Radium

SOMMAIRE

Le mercure absorbe le polonium de ses solutions quand le radioélément s'y trouve à l'état ionique et non à l'état colloïdal. Ce processus est analogue au dépôt spontané du polonium sur l'argent et sur d'autres métaux solides.

Le dépôt spontané du polonium sur divers métaux solides a fait l'objet de nombreuses recherches au point de vue tant électrochimique que cinétique. Par contre, le comportement du système : polonium en solution / mercure, est peu connu. L'un de nous, en étudiant par la méthode photographique la répartition des radioéléments dans divers milieux, avait observé que les solutions acides de polonium abandonnaient cet élément au mercure avec lequel ils étaient en contact (1). Le but du présent travail était de faire une étude quantitative de ce phénomène en le comparant au dépôt sur les métaux solides.

I. Technique des expériences. — On évaporait à sec sur un verre de montre quelques gouttes d'une solution chlorhydrique acide contenant environ 2 U. E. S. de polonium ($3{,}4 \cdot 10^{-10}$ g.) On versait alors sur le verre de montre quelques gouttes d'eau bidistillée et on évaporait de nouveau à sec. Le composé du polonium formé dans ces conditions et qui est probablement un oxychlorure (2), était ensuite traité par 2 cm³ d'une solution d'un pH choisi. Cette solution était versée sur 18 gr. de mercure distillé contenu dans un petit godet cylindrique (2,4 cm. de diamètre) et on la laissait en contact pendant un temps déterminé en l'agitant par une hélice en verre commandée par un moteur électrique. Au bout de ce temps, on prélevait la solution avec une pipette pour l'évaporer sur un verre de montre et pour mesurer l'activité qui est restée en solution.

II. Résultats. — 1) *Rôle du pH.* — Le tableau et la courbe (fig. 1) donnent les résultats des mesures obtenus avec des solutions chlorhydriques de polonium de pH variable, restées en contact avec le mercure pendant une heure avec agitation :

Titre approximatif	N	10^{-1}N	10^{-2}N	10^{-3}N
pH	0,03	0,09	1,93	2,86
Polonium absorbé par le mercure en %	99	97	96	91

Titre approximatif	10^{-4}N	$5 \cdot 10^{-5}$N	10^{-5}N	H^2O
pH	4,35	4,6	5,1	6,7
Polonium absorbé par le mercure en %	82 77	51 50	18 1,4	23 11 0

La courbe est analogue à celle qu'on obtient avec la centrifugation des solutions de polonium en fonction du pH (3) et qui représente, comme il a été montré (4), l'augmentation du caractère colloïdal de ces solutions. On peut en conclure que les ions de polonium se déposent sur le mercure comme ils se déposent sur l'argent et sur d'autres métaux plus vulgaires. Par contre, le polonium à l'état colloïdal n'est pas absorbé ou peu absorbé par le mercure. Cette conclusion est vérifiée par les expériences suivantes :

a) Une solution *neutre* de $NaNO_3$ 3,5 N contenant du polonium qui s'y trouve à l'état ionique (5) a été mise en contact avec le mercure dans les conditions décrites précédemment. On a trouvé environ 80 % de polonium fixé au mercure.

b) Des solutions de polonium dans HCl N ont été versées sur une surface de mercure et sur une surface d'argent de mêmes dimensions (4,5 cm²) dans des conditions identiques. Au bout d'une heure de contact *sans agitation*, les deux métaux fixent la même proportion de polonium, environ 60 % de la quantité initiale. Comme cette quantité de correspond qu'à $\frac{1}{10\,000}$ environ d'une couche mono-moléculaire, il est compréhensible que la vitesse du dépôt sur l'argent solide et sur le mercure liquide soit approximativement la même.

c) Nous avons vérifié que la diminution du dépôt sur le mercure avec l'augmentation du pH n'était pas due à ce que le potentiel électrochimique mercure/solution devenait défavorable au dépôt. En effet, ce potentiel, mesuré par rapport à une électrode de calomel saturée, n'a varié, aux pH compris entre 1 et 5, que de + 0,08 à + 0,12 volts, potentiel nettement favorable au dépôt (le potentiel critique du dépôt étant + 0,39 volt).

(2 *Rôle du temps de contact et de l'agitation.* — Pour

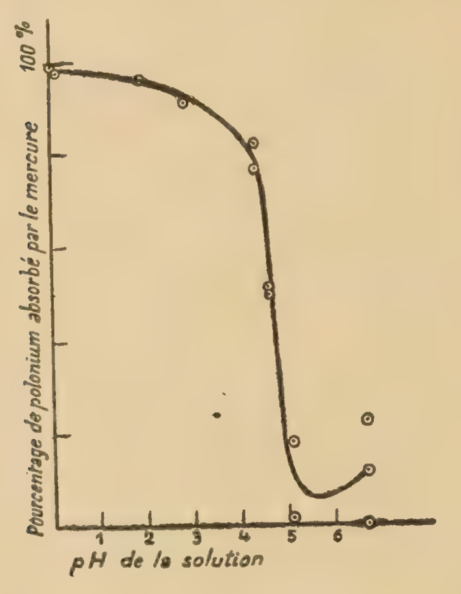


Fig. 1.

une solution HCl N de polonium en contact avec le mercure agitée pendant 15 minutes, 87 % de polonium sont absorbés; en 30 minutes 98 %, et en une heure, la totalité. L'agitation, comme il fallait s'y attendre, favorise la diffusion des ions de polonium et augmente ainsi son dépôt. Par contre, dans une solution neutre, l'agitation empêche la chute des grains de polonium en suspension, et la vitesse du dépôt diminue. Sans agitation, dans les conditions de nos expériences, environ 30 % de polonium tombent sur le mercure en 24 heures dans un milieu neutre. D'ailleurs la nature du support n'intervient alors pas : la quantité déposée est sensiblement la même sur le mercure, sur l'argent, sur le mica, sur le verre, etc.

3) *Essai d'extraction du polonium absorbé par le mercure.* — Dans le travail déjà cité ([1]) l'un de nous avait observé que le polonium absorbé par le mercure ne restait pas sur la surface de celui-ci, mais qu'il diffusait rapidement à travers ce liquide. Il nous a semblé alors intéressant d'examiner le comportement du polonium absorbé par le mercure vis-à-vis de solutions inactives, acides ou neutres. Nous avons constaté que pendant 24 heures de contact le mercure ne cède pas le polonium préalablement absorbé ni aux solutions acides ni aux solutions proches de la neutralité. Ce résultat montre que la faible absorption du polonium par le mercure en contact avec des solutions actives de pH élevé n'est pas due à un équilibre de répartition entre la phase aqueuse et le métal, mais à l'état particulier du polonium dans ce milieu, c'est-à-dire à son état colloïdal.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Mlle C. Chamié. — *C. R. Acad. Sc.*, 1927, **184**, p. 1243 et 1946 ; **223**, p. 854 ; *Journ. de Phys.*, 1929, **10**, p. 44.
(2) G. Bouissière. — *Thèse de Doctorat* non encore publiée.
(3) Mlle C. Chamié et M. Guillot. — *C. R. Acad. Sc.*, 1930, **190**, p. 1187 ; Mlle A. Korvezee. — *Journ. de Chim. Phys.*, 1933, **30**, p. 130.
(4) M. Haïssinsky. — *Les Radiocolloïdes*, 1934. *Act. Sci.*, n° 185, édition Hermann.
(5) M. Guillot et M. Haïssinsky. — *C. R. Acad. Sc.*, 1934, **198**, p. 1758.

INFLUENCE DE LA STRUCTURE CRISTALLINE DES PARTICULES EN SUSPENSION SUR LA DEPOLARISATION LONGITUDINALE

par M. Augustin BOUTARIC et Mlle Paulette BERTHIER

RÉSUMÉ

Les auteurs ont étudié la dépolarisation produite sur un faisceau de lumière polarisée par diverses suspensions cristallines disposées dans une cuve à faces parallèles sur le faisceau polarisé. Les expériences ont porté sur des suspensions de quartz pulvérisé, de silice fondue et de gel de silice dans une solution de silicate de soude ; de calcite, d'aragonite, de craie naturelle, de marbre, de craie précipitée dans l'eau distillée ; de sulfate de baryum précipité et de barytine dans l'eau distillée ; de sulfate de calcium précipité, d'anhydrite et de gypse dans l'alcool absolu. Les courbes représentant pour chaque groupe de substances la dépolarisation en fonction de la concentration sont souvent très écartées les unes des autres, tandis que celles qui représentent la dépolarisation en fonction de la densité optique sont assez voisines à l'exception de cellesqui se rapportent à la silice fondue et au gel de silice. Ces résultats semblent indiquer que la dépolarisation et la densité optique doivent dépendre sensiblement des mêmes facteurs, tout au moins pour les cristaux biréfringents.

Introduction. — Un faisceau de lumière totalement polarisée éprouve en traversant une suspension grossière, une solution colloïdale ou même une émulsion, une certaine dépolarisation. Le phénomène, qui a été signalé pour la première fois par Procopiu (1) et étudié par lui en collaboration avec plusieurs de ses élèves, est susceptible de fournir des indications intéressantes sur la structure des particules en suspension, ainsi que sur les transformations que ces particules peuvent éprouver en fonction du temps.

Pour l'étudier, il suffit de disposer la cuve contenant la suspension à la suite d'un prisme de Nicol éclairé par un faisceau parallèle de lumière monochromatique et de recevoir le faisceau transmis par la cuve sur un photopolarimètre de Cornu. On sait que cet appareil est formé essentiellement d'un prisme biréfringent de Wollaston et d'un nicol fixés à l'une des extrémités d'un tube cylindrique de 2 dm de longueur, dont l'autre extrémité porte un écran muni d'une ouverture rectangulaire destinée à laisser passer le faisceau. Les dimensions de l'ouverture sont choisies de manière que le prisme biréfringent en fournisse deux images parfaitement contiguës.

Après avoir réglé le prisme biréfringent de manière que ses sections principales soient respectivement parallèles et perpendiculaires au vecteur électrique du faisceau de lumière polarisée rectilignement qui tombe sur la cuve d'expériences, on fait tourner le nicol analyseur jusqu'à ce que les 2 images de l'ouverture rectangulaire aient la même brillance. L'angle α dont il a fallu faire tourner le nicol analyseur pour obtenir ce résultat permet de calculer le coefficient de dépolarisation $\rho = \frac{i}{I}$ du faisceau transmis par la cuve, I désignant l'intensité de la composante parallèle au vecteur électrique transmis par le nicol polariseur et i l'intensité de la composante perpendiculaire. On a ainsi :

$$\rho = \mathrm{tg}^2 \alpha$$

Nous nous sommes proposé dans ce travail d'examiner sur quelques cas particuliers de quelle manière la structure cristalline des particules intervient pour modifier les valeurs du coefficient de dépolarisation d'une suspension, toutes les autres conditions demeurant les mêmes.

Nos expériences ont porté sur des suspensions obtenues avec diverses variétés de silice, de carbonate de calcium, de sulfate de baryum et de sulfate de calcium. Toutes ces substances ont été pulvérisées et tamisées, la poudre utilisée étant formée par les grains passant au tamis n° 130 et arrêtés par le tamis n° 220 (les dimensions des grains sont comprises entre 110 et 190 μ).

Silice. — On a pris comme milieu de dispersion une solution de silicate de sodium de densité égale à 1,332 ($n_D = 1,3909$) dans laquelle les particules de silice ne sédimentent que très lentement. On a étudié du quartz pulvérisé au laboratoire à partir d'échantillons cristallisés, du quartz pulvérisé par les établissements Poulenc, de la silice fondue, du gel de silice des établissements Poulenc.

Le tableau suivant donne, pour les diverses concentrations c (en grammes pour 100 cm^3) la dépolarisation ρ observée à travers des cuves de 3 centi-

mètres d'épaisseur, et la densité optique δ de ces suspensions pour la longueur d'onde $\lambda = 520$ mμ

c	Quartz Poulenc		Quartz cristaux		Silicagel		Silice fondue	
	100 ρ	δ	100 ρ	δ	100 ρ	δ	100 ρ	δ
0,050	0,2	0,20						
0,100	0,9	0,59	0,4	0,09	0,1	0,25	0,1	0,29
0,250	13,9	1,26	6,4	0,72	0,2	0,49	0,2	0,66
0,400	30,3	1,87	13,3	0,86	0,3	1,15	0,4	0,96
0,500	45,5	2,22	15,9	1,04	0,6	1,23	0,6	1,26
0,600	61,0	2,62	21,8	1,21	0,7	1,56	0,9	1,49
0,800	74,2	2,94	49,0	1,59	1,7	1,97	1,1	1,72
1	88,4	3,46	69,1	1,91	3,3	2,50	1,5	1,87
1,2	93,2	3,57	78,3	2,02	16,3	2,61	1,7	2,11

Les nombres relatifs au quartz pulvérisé de Poulenc et aux cristaux de quartz pulvérisés au laboratoire sont voisins et très différents de ceux fournis par le silicagel et la silice fondue. Les courbes représentant ρ en fonction de c (fig. 1) s'étagent dans l'ordre :

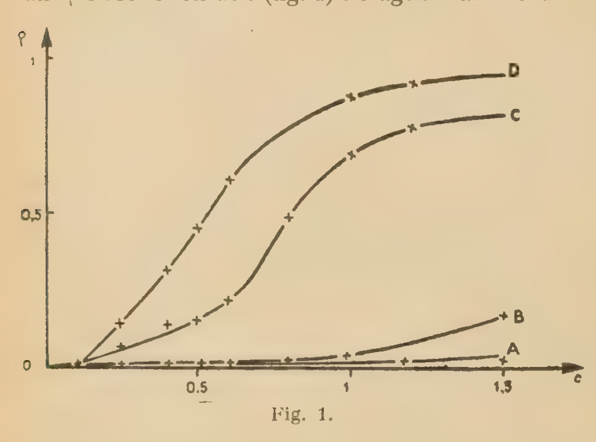


Fig. 1.

silice fondue (A), silicagel (B), cristaux pulvérisés au laboratoire (C), quartz Poulenc (D). Si on représente ρ en fonction de δ (fig. 2), l'ordre des deux dernières

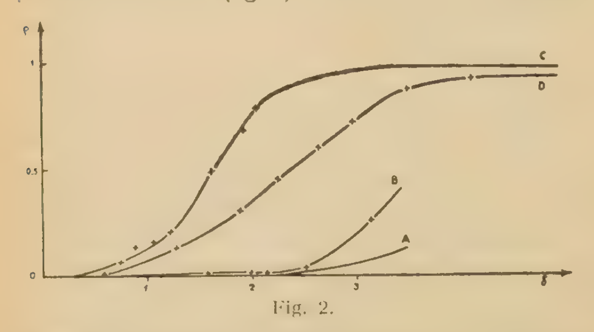


Fig. 2.

courbes est inverse. Ces résultats montrent les écarts que présentent les diverses variétés de silice suivant qu'elles sont cristallisées ou amorphes. Toutes autres choses égales, les particules des premières sont beaucoup plus dépolarisantes que les autres.

Carbonate de calcium. — Il a été étudié en suspension dans l'eau distillée à l'état de calcite, d'aragonite, de craie naturelle, de marbre, de craie précipitée.

c	Craie précipitée		Craie en bâtons		Craie naturelle		Calcite	
	100 ρ	δ	100 ρ	δ	100 ρ	δ	100 ρ	δ
0,020	1,4	0,58						
0,025	3,4	0,77	4,3	0,60	0,06	0,35		
0,050	16,3	1,05	20,7	1,01	1,9	0,71	1,6	0,47
0,060	24,8	1,36	29,5	1,28	6,0	0,80	2,5	0,62
0,075	58,9	1,70	43,8	1,50	7,2	0,85	3,7	0,87
0,100	93,3	2,42	75,5	2,01	33,4	1,20	9,6	1,05
0,150			96,5	2,73	75,5	1,78	37,5	1,55
0,200	100	3,43	100	3,04	100	2,40	86,9	2,26

c	Aragonite		Marbre	
	100 δ	δ	100 ρ	δ
0,200	0,5	0,26	0,9	0,13
0,400	1,1	0,41	1,9	0,45
1	4,9	0,71	8,2	0,93
2	63,0	1,47	56,7	1,57
3	75,5	1,65	100	2,25

Si on représente ρ en fonction de c (fig. 3), les courbes obtenues s'étagent dans l'ordre suivant :

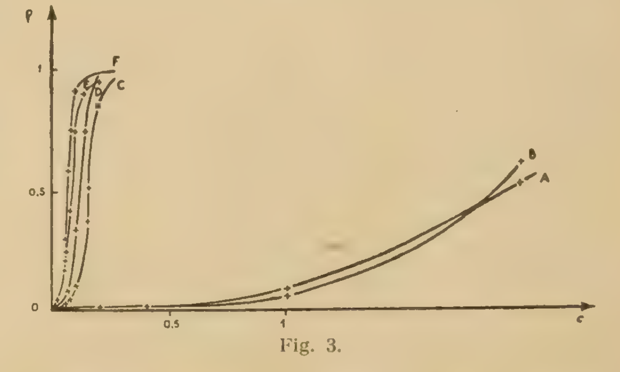


Fig. 3.

marbre (A), aragonite (B), calcite (C), craie naturelle (D), craie en bâton (E), craie précipitée (F) et sont très différentes : au contraire les courbes représentant ρ en fonction de δ sont voisines les unes des autres (fig. 4) et enchevêtrées. Il paraît naturel de rattacher les écarts relatifs aux courbes représentant ρ en fonction de c à l'influence de la densité, de l'in-

dice et peut-être de la forme des particules, c'est-à-dire à des facteurs susceptibles de modifier simultanément le coefficient de dépolarisation et la densité optique.

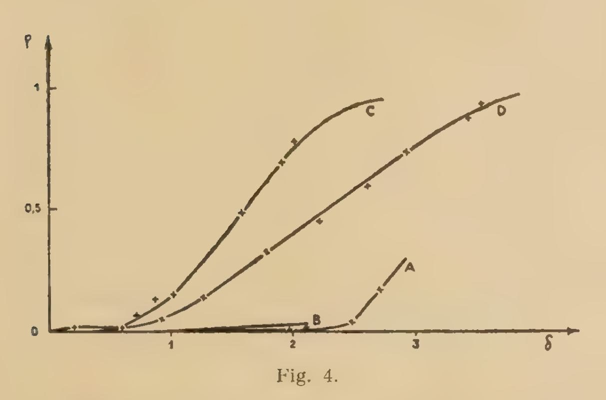


Fig. 4.

Sulfate de baryum et sulfate de calcium. — Le sulfate de baryum a été étudié en suspension aqueuse à l'état de barytine (A) et de sulfate en poudre préparé par précipitation (Poulenc) (B). Le sulfate de calcium a été étudié en suspension dans l'alcool absolu à l'état d'anhydrite (C), de gypse (D) et de sulfate en poudre préparé par précipitation (Poulenc) (E).

c	SO^4Ba précipité		Barytine	
	100 ρ	δ	100 ρ	δ
0,100	1,3	0,98	0,84	0,44
0,150	4,9	1,05		
0,200	28,3	1,65	3,2	0,68
0,300	47,2	1,81		
0,350	67,9	2,24		
0,400	100	2,80	18,9	1,41
0,600			54,7	1,86
0,800			72,9	2,34
			96,6	2,61

c	SO^4 Ba précipité		Gypse		Anhydrite	
	100 ρ	δ	100 ρ	δ	100 ρ	δ
0,100	2,10	0,20	1,2	0,32		
0,200	7,7	0,58	3,9	0,81		
0,400	29,5	1,42	22,2	1,62	2,2	0,48
0,600	67,9	2,04	45,5	2,21	11,8	0,93
0,700	84,0	2,24				
1			81,1	2,75	47,2	1,48
1,2					70,4	1,75
1,5					81,9	2,23

Alors que les courbes représentant ρ en fonction de *c* sont assez écartées les unes des autres (fig. 5),

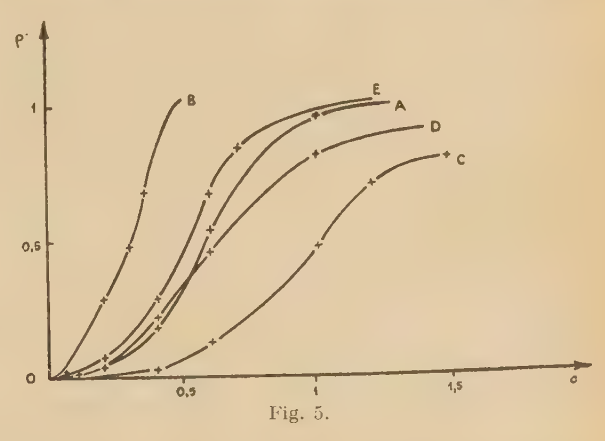


Fig. 5.

celles qui représentent ρ en fonction de δ (fig. 6) sont plus voisines et chevauchent les unes sur les autres.

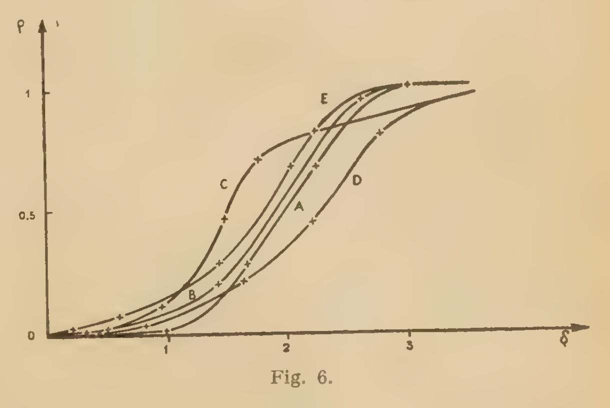


Fig. 6.

En résumé, toutes les courbes reproduites dans ce travail pour représenter la dépolarisation en fonction de la densité optique sont assez voisines, à l'exception de celles qui se rapportent à la silice fondue et au gel de silice. Ces résultats semblent indiquer que la dépolarisation et la densité optique doivent dépendre très sensiblement des mêmes facteurs.

(Faculté des sciences de Dijon.
Laboratoire de chimie physique.)

BIBLIOGRAPHIE

(1) Procopiu. — *C. R.* t. 173, 1921, p. 409 ; t. 201, 1935, p. 55 ; *Annales de physique*, 1921, t. I, p. 270 ; *Annales scientifiques de l'Université de Jassi*, 1931, t. 17, p. 3 ; *C. R. de l'Académie des sciences de Roumanie*, t. 2, 1938, p. 137.

LE MÉCANISME DE L'ACTION LYOTROPE

Par Mme F. BOYER-KAWENOKI et M. J. DUCLAUX

SOMMAIRE

Une des formes de l'action lyotrope est la solubilisation, par des solutions aqueuses de sels, de substances insolubles par elles-mêmes. L'étude d'un grand nombre de systèmes, formés de produits très différents les uns des autres par leurs fonctions chimiques et la grosseur de leurs molécules, ne révèle aucune spécificité. Tout se passe comme si la solubilisation était fonction de deux paramètres indépendants l'un de l'autre, et appartenant l'un au sel et l'autre au produit solubilisé. Des valeurs approximatives de ces paramètres sont données. L'action solubilisante ne peut donc être attribuée à la formation de complexes, mais plutôt à une modification des propriétés de l'eau. Cette modification serait elle-même une conséquence d'une structure particulière de la molécule saline, qui augmenterait son affinité générale pour les solvants.

On sait que, très souvent, l'addition d'un sel minéral à la solution aqueuse d'un corps peu soluble amène une diminution de la quantité dissoute de ce corps (précipitation saline ou relargage). Dans d'autres cas au contraire, on constate une augmentation de solubilité qui peut aller jusqu'à la solubilisation d'un corps par lui-même insoluble dans l'eau pure. C'est ainsi que la cellulose est soluble dans les solutions aqueuses chaudes de thiocyanate de calcium (Dubosc), de certains bromures et iodures (Herzog et Beck), de perchlorate de glucinium (Dobry). L'acétate de cellulose se dissout (Meunier, Katz et Derksen) dans les solutions de plusieurs thiocyanates et iodures. Les mêmes sels augmentent la solubilité de la quinone (Kruyt et Conmar Robinson), de la dicétopipérazine (K. H. Meyer), de l'amidon (Mangels et Bayley) ; de la gélatine (Docking et Heymann), de l'acide picrique (V. Halban et Katschak). Une petite quantité d'iodure de potassium solubilise l'acétate d'éthyle (Schlesinger et Kubasova). Hill a montré que le perchlorate d'argent augmente beaucoup la solubilité mutuelle de l'eau et du benzène. L'action des perchlorates a été étudiée par Dobry, Gibert et Durand-Gasselin, qui ont établi leur pouvoir solubilisant sur un grand nombre de substances :

Alcool butylique.
» isobutylique.
Oxyde d'éthyle.
Acétate de propyle.
» de butyle.
Méthyléthylcétone.
Méthylal.
Diéthylformal.
Diacétine.
Triacétine.
Urée.
Thiourée.
Uréthane.
Alcool benzylique.
Glycocolle.
Leucine
Acide glutamique.
Asparagine.
Alloxane.
Allantoïne.
Succinimide.
Benzamide.
Aniline.
Créosote.
Amidon.
Gélose.
Gélatine.

Ces exemples suffisent à montrer que l'effet solubilisant est assez général. Son caractère essentiel est qu'il s'observe toujours avec les mêmes anions, qui sont à l'extrémité de la série lyotrope : ClO_4, CNS, I, et à un moindre degré Br et NO_3.

Plusieurs théories ont été proposées pour rendre compte de cet effet. La plus répandue invoque la formation d'un complexe entre le sel et le produit solubilisé ; le phénomène serait ainsi analogue à la dissolution d'un sel insoluble d'argent dans un cyanure ou un thiosulfate alcalin. Une autre théorie admet que le sel agit de manière plus générale en modifiant les propriétés du solvant, en provoquant par exemple une désassociation de ses molécules.

Le choix entre ces deux théories est d'autant plus difficile que la modification des propriétés du solvant, non seulement n'exclut pas la formation d'un complexe, mais peut la rendre plus facile. Cette formation a été effectivement constatée par Durand-Gasselin avec le glycocolle, la leucine, l'urée, la benzamide, l'aniline et d'autres produits. On ne peut en tirer argument contre une modification de l'eau, car cette modification est favorable à la formation du complexe, dans les cas au moins où l'eau y entre sous la forme modifiée.

On peut cependant essayer de résoudre la question en étudiant la spécificité du phénomène dans les conditions qui vont être indiquées.

Méthode expérimentale. — Pour mettre en évidence une spécificité, si elle existe, le meilleur moyen consiste à étudier un grand nombre de cas en opérant sur des substances aussi différentes que possible. Nous avons pris d'une part des sels placés aux deux extrémités de la série lyotrope :

Sels S

1. Sulfate d'ammonium.
2. » de manganèse.
3. Thiosulfate de sodium.
4. Nitrite de sodium.
5. Nitrate d'ammonium.
6. » de manganèse.
7. » de cadmium.
8. Chlorure de calcium.
9. » de lithium.
10. » de zinc.
11. Bromure de calcium.
12. Iodure de sodium.
13. » de lithium.
14. Thiocyanate de baryum.
15. » de magnésium.
16. » d'ammonium.
17. Perchlorate de magnésium.
18. Perchlorate de baryum.
19. » de manganèse.
20. » de thorium.
21. Fluosilicate de strontium.
22. » de plomb.
23. Fluoborate de cadmium.
24. Borotungstate de cadmium.
25. Iodoplombate de lithium.
26. Acide phosphorique sirupeux.
27. Formiate de potassium.
28. » de magnésium.
29. Lactate de glucinium.
30. Salicylate de sodium.
31. Bromure de magnésium.

Il entre dans la composition de ces sels 17 anions et 14 cations. Tous sont très solubles. En général nous les avons fait agir en solution saturée ou du moins très concentrée ; dans quelques cas, en solutions demi-saturées ou au quart de la saturation. Ce n'est pas toujours la solution la plus concentrée qui est la plus active ; mais en raison du grand nombre de systèmes essayés, nous ne pouvions pas faire de chacun une étude détaillée.

Nous avons fait agir ces solutions sur les substances suivantes. désignées chacune par une lettre :

A. Alcool *n*-butylique.
B. » isobutylique.
C. » benzylique.
D. Aldéhyde benzoïque.
E. Oxyde d'isopropyle.
F. Acétate d'amyle.
G. Méthyléthylcétone.
H. Nitrile acrylique.
I. Diacétylcellulose.
J. Éthylcellulose.
K. Butyrate de cellulose.
L. Benzylcellulose.
M. Trinitrocellulose.
N. Polystyrolène.
O. Alcool polyvinylique.
P. Acétate de polyvinyle.
Q. Chlorure de polyvinyle.
R. Acétal polyvinylique.
S_1. Amidon.
S_2. Amidon déminéralisé.
T. Farine de caroube.
U. Gélose.
V. Gélatine.
W. Gliadine.
X. Edestine.
Y. Vitelline.
Z_1. Sérumglobuline (cheval).
Z_2. Sérumalbumine (cheval).
AA. Lichénine.

Pour certaines de ces substances (amidon, acétates de cellulose et de polyvinyle, alcool polyvinylique) nous avons essayé plusieurs échantillons d'origine diverse. Ils n'ont pas montré de différences significatives. La divergence est plus grande pour les amidons ; mais en raison de la grande variété de ces produits (riz, pomme de terre, maïs ; amidon naturel, soluble, déminéralisé), des divergences pouvaient être prévues et correspondaient aux différences de même ordre constatées dans l'action de l'eau pure. Elles n'ont ici aucune signification, et les résultats que nous donnons peuvent être considérés comme valables pour un amidon « moyen ».

Pour les 8 premiers produits (de A à H) qui sont des liquides à petites molécules, l'action du sel se manifeste par une augmentation ou une diminution, soit de la solubilité du liquide dans l'eau, soit de la solubilité de l'eau dans le liquide. Nous ne considérons l'action dissolvante du sel comme démontrée que si elle aboutit à la miscibilité en toutes proportions. Tous les autres cas sont discutables et chacun devrait être examiné à part.

Les autres produits essayés (I à Z) sont solides. Ils peuvent se dissoudre, se gonfler ou rester inaltérés. Nous ne considérons l'action dissolvante du sel comme établie que si elle aboutit à une dissolution homogène, soit à froid, soit à 100°.

Nous ne donnerons pas le tableau des 1.300 expériences faites. Comprenant plus de 1.000 cases, il est inutilement confus. Nous nous en tiendrons à la conclusion générale qui est très nette : *dans aucun cas on ne constate d'action spécifique.* Cette conclusion résultera avec évidence des observations suivantes :

1° Un certain nombre de sels :

Sulfate d'ammonium.	Fluosilicate de strontium.
» de manganèse.	» de plomb.
Thiosulfate de sodium.	Iodoplombate de lithium.

n'ont jamais manifesté d'action solubilisante sur *aucun* des 28 produits essayés et ont au contraire généralement diminué la solubilité quand elle était mesurable. On peut ranger dans la même classe les suivants :

Nitrite de sodium.	Borotungstate de cadmium.
Chlorure de calcium.	Formiate de magnésium.

pour lesquels l'action solubilisante n'a été constaque dans un seul cas, et toujours sur un produit directement soluble dans l'eau dans d'autres conditions (amidon, gélose, alcool polyvinylique), ce qui laisse un doute sur la réalité de cette action.

2° Un certain nombre des produits n'ont été solubilisés par *aucun* des 31 sels :

Éthylcellulose.	Polystyrol.
Butyrate de cellulose.	Chlorure de polyvinyle.
Benzylcellulose.	Vitelline.
Trinitrocellulose.	Oxyde d'isopropyle.

3° Si nous considérons les sels qui ont montré un pouvoir solubilisant au moins dans quelque cas, nous verrons qu'il y a entre eux de grandes différences. Le plus actif est le salicylate de sodium. *Aucun* des autres sels ne dissout un produit insoluble dans le salicylate.

4° Entre les substances qui ont été quelquefois dissoutes, il y a aussi des différences. Les plus facilement solubles (à froid) sont la gélatine, l'alcool polyvinylique, l'alcool butylique, la méthyléthylcétone. En dépit de la diversité de leurs fonctions chimiques, ces substances se dissolvent dans *les mêmes* sels. Un sel qui ne les dissout pas ne dissout *aucun* des 24 autres corps essayés.

Ces observations montrent de manière évidente l'absence de spécificité. Tout se passe comme si la possibilité du passage en solution était fonction de deux paramètres *indépendants*, relatifs l'un au sel et l'autre à la substance insoluble ; tandis qu'une spécificité créerait au contraire une dépendance, au moins dans certains cas.

Nous avons cherché à donner des valeurs numériques à ces paramètres. A chaque substance on peut affecter un nombre, qui pourrait être appelé l'*indice d'hydrophilie*. Pour les sels, il a approximativement les valeurs suivantes :

Salicylate de Na. PO_4H_3. $(ClO_4)_2Mg$. $(ClO_4)_2Mn$	+ 5
$CNSNH_4$. $ZnCl_2$	+ 4
$(ClO_4)_2Ba$. $(CNS)_2Ba$. $(NO_3)_2Mn$. $(NO_3)_2Cd$. LiI......	+ 3
$(BF_4)_2Cd$. $(CNS)_2Mg$. $CaBr_2$	+ 2
LiCl. NaI. CO_2HK. $MgBr_2$	+ 1
Lactate de glucinium. $CaCl_2$	0
$SO_4(NH_4)_2$. SO_4Mn. $S_2O_3Na_2$. $NaNO_2$. $(ClO_4)_4Th$. SiF_6Sr SiF_6Pb. $(CO_2H)_2Mg$. Borotungstate de Cd. Iodoplombate de Li..............................	— 1

et pour les produits solubilisés par l'action des sels :

Alcool butylique. Méthyléthylcétone. Nitrile acrylique. Gélatine. Amidon..............................	0
Alcool polyvinylique. Alcool benzylique. Diacétylcellulose	— 1
Aldéhyde benzoïque	— 2
Caroube. Gélose. Gliadine. Edestine. Sérumalbumine. Sérum-globuline. Lichénine	— 3
Acétate de polyvinyle. Acétal polyvinylique........	— 4
Acétate d'amyle	— 5
Oxyde d'isopropyle. Ethylcellulose. Benzylcellulose. Butyrate de cellulose. Trinitrocellulose. Polystyrol. Chlorure de polyvinyle. Vitelline	— 6

En faisant la somme des indices correspondant à un sel et à un produit solubilisé, on obtient un nombre caractéristique N, compris entre + 5 et — 7. De l'examen de ces nombres N on déduit les règles suivantes :

1° Lorsque N est égal ou supérieur à O, le produit est soluble dans la solution du sel ;

2° Lorsque N est inférieur ou égal à O, le produit est insoluble.

Ces règles sont vérifiées dans 393 cas ; on constate seulement 5 exceptions.

Deux fois on observe la solubilité pour N = — 1.
Une fois » » N = — 2.
Deux fois » l'insolubilité N = + 1.

Bien entendu, il ne peut s'agir que d'une règle grossière ; en particulier, elle implique contradiction dans les cas où N est nul. Ces cas sont très peu nombreux et d'ailleurs inévitables, car la valeur de N n'est pas définie à une unité près. Il peut y avoir une zone de passage entre la solubilité et l'insolubilité, pour des valeurs de N comprises entre + 1 et — 1. Il est certain qu'on diminuerait son étendue par un calcul plus précis des indices d'hydrophilie. Mais ce calcul n'aurait de sens que s'il était basé sur une nombre beaucoup plus grand d'observations quantitatives. Le fait que, sous cette première forme grossière, les indices permettent de rendre compte de 99 % des cas étudiés suffit à montrer qu'il n'y a pas de spécificité ; ou plus exactement, que si elle existe, son importance est secondaire [1].

Cas des liquides organiques. — Les 8 premiers corps de la liste des produits solubilisés sont des liquides organiques (de A à H). Ils ne donnent lieu à aucune difficulté quand l'action du sel aboutit à la miscibilité en toutes proportions. Ainsi le nitrile acrylique et l'alcool butylique sont miscibles aux solutions concentrées de $ZnCl_2$, de salicylate de sodium et de $(ClO_4)_2Mg$. Mais il y a des cas d'interprétation plus difficile. Ainsi, avec le thiocyanate de Ba et l'alcool isoamylique ou l'aldéhyde benzoïque, le volume de la couche organique augmente aux dépens de la couche aqueuse. Ce phénomène avait été déjà remarqué par Durand-Gasselin avec les systèmes alcool butylique-perchlorates (Mg, Ca, Ba), et rapporté à une augmentation de la solubilité de l'eau dans l'alcool sous l'influence des sels. Cette influence est donc favorable au mélange ; le phénomène est analogue à un gonflement. Quoiqu'il apparaisse seulement dans les cas où le nombre N est positif, et ne puisse par suite que renforcer nos conclusions, nous n'en avons pas tenu compte dans notre statistique. D'une manière générale, nous

[1] Cependant le fluoborate de cadmium ne semble pas se comporter exactement comme les autres sels. Nous lui avons donné l'indice 2, mais suivant les cas cet indice semble pouvoir varier entre 1 et 3. Souvent il produit un gonflement, sans dissolution.

ne présentons nos résultats que comme une première analyse portant sur un grand nombre de systèmes et nécessairement grossière.

DISCUSSION

Le fait que la spécificité, si elle existe, est d'importance secondaire, est incompatible avec l'idée d'une solubilisation par formation de complexes ou plus généralement par réaction chimique, car cette formation devrait dépendre des fonctions chimiques. Il est frappant de voir par exemple le salicylate de sodium ou le perchlorate de magnésium dissoudre des corps aussi différents que le nitrile acrylique, la méthyléthylcétone, l'alcool butylique, l'acétate de cellulose, l'alcool polyvinylique ; tandis que l'alcool polyvinylique est dissous à froid par divers perchlorates, le nitrate de manganèse, divers thiocyanates, les iodures de sodium et de lithium, le salicylate de sodium. Cette diversité des fonctions est en faveur de l'hypothèse purement physique d'une modification du solvant. Il reste à expliquer en quoi consiste cette modification et pourquoi elle est produite par certains sels et non par d'autres. Il est déjà connu que l'hydratation des ions ne peut être invoquée. La solubilité des sels dans l'eau, leur affinité pour l'eau ne sont pas non plus des éléments déterminants, puisque nous ne constatons pas d'action avec des sels aussi solubles que $CaCl_2$, NO_2Na, le formiate de magnésium ou ou de potassium, le lactate de glucinium. Enfin, il n'y a pas de raison actuellement pour attribuer l'action aux ions plutôt qu'à la molécule non dissociée. La tendance actuelle à tout rapporter aux ions est certainement exagérée.

Il est remarquable que les sels qui ont l'action solubilisante la plus forte (perchlorates, iodures, thiocyanates, salicylate) sont solubles non seulement dans l'eau mais dans beaucoup de liquides organiques (alcools, acétone, esters) ; tandis que les sels qui sont à l'autre extrémité de la série lyotrope (sulfates, phosphates) y sont au contraire complètement insolubles. Ceci suggère que la solubilisation de substances insolubles en présence de l'eau est seulement une forme particulière d'une propriété beaucoup plus générale liée à la constitution interne de la molécule saline, et que c'est du côté de cette structure que les recherches théoriques devraient porter.

BIBLIOGRAPHIE

Herzog et Beck. — *Zeit. Physiol. Chem.*, III, 1920, 287.

Meunier. — *Chimie et industrie*, **27**, 1932, 25.

Katz et Derksen. — *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, **56**, 1931, 746.

Kruyt et Robinson. — *Proc. Amst.*, **29**, 1926.

K. H. Meyer et Klemm. — *Helv. chim. Acta*, **23**, 1940, 25.

Mangels et Bailey. — *Am. chem. Soc.*, **55**, 1933, 1981.

Docking et Heymann. — *Journ. phys. Chem.*, **43**, 1939, 513.

Schlesinger et Kubasova. — *Zeit. physik. Chem.*, **A 142**, 1929, 25.

Hill. — *Am. Chem. Soc.*, **44**, 1922, 1163 ; **45**, 1923, 1143.

Dobry. — *Bull. Soc. Chim.*, 1936, 312.

Gibert et Durand-Gasselin. — *Bull. Soc. Chim.*, **3**, 1936, 2237.

Durand-Gasselin. — *Journ. Chim. Phys.*, **35** 1938, 189 ; **37**, 1940, 89.

Durand-Gasselin, — *Inédit.*

VISCOSITÉ DES COUCHES MONOMOLÉCULAIRES DE CORPS GRAS

Par Maurice JOLY
(Institut Pasteur, Service de Chimie-Physique)

RÉSUMÉ

Après un bref rappel des méthodes de mesure de la viscosité superficielle et des calculs correspondants du coefficient de viscosité, on expose les résultats expérimentaux relatifs à des couches gazeuses, liquides et mésomorphes d'acides gras et de triglycérides en donnant de nombreuses valeurs numériques. On insiste également sur les particularités relatives aux couches d'alcools à chaîne longue et on montre ce que les propriétés de ces couches ont de commun avec celles des couches B de protéines.

Les méthodes que j'ai utilisées pour mesurer la viscosité superficielle sont de deux types : une méthode d'écoulement et une méthode d'oscillation.

Le principe de la méthode d'écoulement est dans la constatation suivante : si la surface d'eau d'une cuve est partagée en deux compartiments renfermant des couches monomoléculaires d'une même substance, mais à des concentrations superficielles différentes, et si l'on pratique une ouverture dans la paroi qui sépare les deux compartiments, on observe l'écoulement d'une partie de la couche du compartiment des fortes concentrations vers celui des faibles concentrations, d'où la possibilité de mesurer un débit d'écoulement et d'évaluer la viscosité correspondante.

Le viscosimètre à écoulement ainsi que la méthode de mesure qui s'y rapporte ont été décrits par ailleurs et j'ai montré comment on pouvait établir la relation semi-empirique qui permet de calculer le coefficient de viscosité superficielle à partir des mesures de débit ([1], [2], [3]).

Cette relation est

$$Q = \frac{\Delta p}{LA\lambda}\left[D - 2\sqrt{\frac{\mu}{A\lambda}}\, th \sqrt{\frac{A\lambda}{\mu}}\,\frac{D}{2}\right]$$

où Q est le débit de l'écoulement, D la largeur du canal, L la longueur du canal, Δp la différence de pression entre les extrémités du canal, μ le coefficient de viscosité de la couche monomoléculaire, λ celui de l'eau du support ; A est une fonction de D dont les valeurs numériques sont déterminées empiriquement.

Lorsqu'on fait osciller sur une surface d'eau un flotteur annulaire suspendu à un fil de torsion, on observe que l'amortissement varie avec la nature et la concentration de la couche monomoléculaire formée sur cette surface, d'où le principe de la méthode d'oscillation pour la mesure de la viscosité superficielle.

La description du viscosimètre à oscillation et les calculs relatifs à son utilisation ont été exposés dans des publications antérieures ([3], [4]). On arrive à la relation

$$\mu = \frac{\sqrt{\Gamma I}}{2\pi}\,\frac{R_2^2 - R_1^2}{R_1^2 R_2^2}\left[\frac{\Delta}{\sqrt{7{,}40 + \Delta^2}} - \frac{\Delta_0}{\sqrt{7{,}40 + \Delta_0^2}}\right]$$

où Γ est la constante du fil de torsion, I le moment d'inertie de l'équipage oscillant, R_1 le rayon de l'anneau mobile et R_2 celui de l'anneau de garde, Δ_0 le décrément en absence de couche et Δ le décrément lorsqu'il y a une couche.

Caractères généraux de la viscosité des couches monomoléculaires. — Le fait qui frappe de prime abord est la valeur élevée de la viscosité des couches monomoléculaires des corps gras comparée à la viscosité des mêmes substances lorsqu'elles sont fluides à trois dimensions. En effet, μ prend des valeurs dont l'ordre de grandeur s'étend de 10^{-6} à 10^{-2} c. g. s. ; or μ n'est pas un coefficient de viscosité rapporté à une surface de 1 cm², comme dans le cas des fluides à trois dimensions, mais il est rapporté à la surface d'un rectangle de 1 cm de base et dont la hauteur est égale à l'épaisseur moyenne ε de la couche. Il en résulte que, ramenée à trois dimensions, la viscosité η est d'un ordre de grandeur compris entre 10 et 10^5 c. g. s. Pour les couches suffisamment condensées où la notion d'épaisseur de la couche a un sens, on a $\eta = \frac{\mu}{\varepsilon}$, soit, en supposant la densité d la même à deux et à trois dimensions et en désignant par σ l'aire occupée par une molécule, $\eta = \mu \frac{N\sigma d}{M}$, N étant le nombre d'Avogadro et M la masse moléculaire.

A titre d'exemple, sur HCl N/100 et sous une

pression de 15 dynes, on a pour l'acide oléique $\mu = 3{,}9 \cdot 10^{-5}$ et $\eta = 2{,}6 \cdot 10^{2}$; sur HCl N/100 et sous une pression de 18 dynes, on a pour l'acide stéarique $\mu = 1{,}2 \cdot 10^{-3}$ et $\eta = 4{,}7 \cdot 10^{3}$.

Les valeurs élevées de la viscosité (et il s'agit de viscosité newtonienne indépendante des gradients de vitesse et sans trace mesurable de rigidité) montrent à quel point l'orientation superficielle diminue la mobilité des molécules. Il est à noter par ailleurs que dans les couches aliphatiques étudiées, à l'exception toutefois des couches gazeuses pour les dilutions élevées, les encombrements moléculaires sont inférieurs à ce qu'ils sont pour des pressions équivalentes, au sein du fluide à trois dimensions correspondant.

Les variations de la viscosité avec la température sont assez peu caractéristiques, car pratiquement on ne peut faire varier la température que d'une trentaine de degrés, et très souvent il y a changement d'état de la couche. Lorsqu'une telle transformation ne se produit pas dans l'intervalle de température considéré, dans le cas des composés aliphatiques autres que les alcools, la viscosité superficielle décroit lorsque la température augmente, et cela d'autant plus qu'on est plus près d'une température de changement d'état.

Par exemple :

Trilaurine sur eau distillée

σ	μ à 16°	μ à 22°
90 Å²	$1{,}55 \cdot 10^{-4}$	$8{,}0 \cdot 10^{-5}$
100	1,7 »	$1{,}1 \cdot 10^{-4}$
110	1,8 »	$1{,}35 \cdot 10^{-4}$

Acide myristique sur HCl N/100

σ	μ à 17°	μ à 22°
35 Å²	$1{,}6 \cdot 10^{-4}$	$9{,}6 \cdot 10^{-5}$
40	1,8 »	$1{,}3 \cdot 10^{-4}$

Pareillement, lorsque les variations de *p*H du support n'entraînent pas de changement d'état de la couche, il y correspond souvent un changement de viscosité. A titre d'exemple :

Acide stéarique à 19°

σ	μ sur HClN/100	μ sur HClN/100
23 Å²	$2{,}3 \cdot 10^{-4}$	$2{,}7 \cdot 10^{-4}$
21	4,5 »	8 »

Alcool octodécylique à 19°

σ	μ sur HClN/100	μ sur H_2O
21,5 Å²	$1 \cdot 10^{-3}$	$3{,}5 \cdot 10^{2}$
20,8	4,4· »	3,8 »
20,1	5,4· »	4,1 »

La particularité la plus remarquable de la viscosité des couches monomoléculaires de substances aliphatiques réside dans les variations de μ avec la concentration superficielle. Si la viscosité des couches mésomorphes croît lorsqu'on comprime, celle des couches liquides et des couches gazeuses décroît lorsque la pression superficielle augmente, ce qui semble *a priori* paradoxal.

Couches gazeuses. — En règle générale, la viscosité des couches gazeuses (il s'agit ici de couches au-dessus de la température critique de liquéfaction) décroît constamment lorsque la concentration superficielle augmente. On note toutefois une anomalie dans le cas du diacide normal en C_{20} qui présente un léger accroissement de viscosité entre 4 et 6 dynes, tandis que le II oxystéarate d'éthyle a une viscosité constante entre 5 et 9 dynes. Les tableaux suivants donnent les valeurs numériques de la viscosité superficielle de quelques couches gazeuses.

Tricaproïne sur eau distillée à 20°

Pression	Aire moléculaire	μ
1 dynes	600 Å²	$3{,}6 \cdot 10^{-4}$
1,5	300	2,75 »
2	172	2,05 »
3	138	1,75 »
4	125	1,16 »
4,5	120	$6{,}5 \cdot 10^{-5}$
5	115	5 »
7	110	3,35 »
10	83	1,9 »
15	73	$6{,}5 \cdot 10^{-6}$

au delà le film est complètement soluble.

Tricapryline sur eau distillée à 20°

Pression	Aire moléculaire	μ
0,5	270 Å²	$8{,}1 \cdot 10^{-4}$
1	170	2,75 »
1,5	153	1,75 »
2	142	1,38 »
3	127	$9{,}1 \cdot 10^{-5}$
4	120	8,2 »
5	112	7,4 »
10	90	6,8 »
15	79	5,6 »

Diacide en C_{16} sur HCl N/100 à 22°5

Pression	Aire moléculaire	μ
1 dyne	131,5 Å²	$7{,}4\cdot10^{-5}$
2	106,5	1,5 »
3	96,5	$7\cdot10^{-8}$
4	90	3 »
5	75,5	1 »

Au delà, la couche est très instable (les valeurs à partir de 3 dynes sont d'ailleurs très peu sûres à cause de l'instabilité croissante du film).

Diacide en C_{20} sur HCl N/100 à 20°5

Pression	Aire moléculaire	μ
1 dyne	107,5 Å²	$1{,}54\cdot10^{-4}$
2	97	1,16 »
3	91,5	$6{,}6\cdot10^{-5}$
4	87	5,5 »
5	83,5	5,85 »
6	80,5	6,2 »

II cétostéarate de méthyle sur eau distillée à 20°

Pression	Aire moléculaire	μ
1 dyne	262 Å²	$8{,}2\cdot10^{-4}$
1,5	203	1,95 »
2	175	1,05 »
2,5	157	$8{,}2\cdot10^{-5}$
3	144	6,2 »
4	128	2,7 »
5	119	$2{,}1\cdot10^{-6}$

II oxystéarate d'éthyle sur eau distillée à 20°

Pression	Aire moléculaire	μ
1 dyne	186 Å²	$5\cdot10^{-4}$
1,25	175	2,45 »
1,5	165	1,75 »
2	150	1,6 »
2,5	142	$9{,}6\cdot10^{-5}$
3	137	8,25 »
4	130	4,95 »
5	123	3,6 »
6	119	2,9 »
7	115	3,6 »
8	112	3,1 »
9	109	2,9 »

Couches liquides. — Pour toutes les couches liquides que nous avons étudiées, la viscosité décroît lorsque la pression superficielle augmente ; parfois, elle reste à peu près constante dans certains domaines de pression, mais ne croît jamais, ainsi que le montrent les tableaux suivants :

Acide oléique sur HCl N/100 à 17°

Pression	Aire moléculaire	μ
2 dynes	47,7 Å²	$1{,}68\cdot10^{-4}$
5	43,1	1,48 »
8	39,9	1,43 »
10	38,1	1,05 »
15	34,9	$3{,}8\cdot10^{-5}$
20	32,5	$7\cdot10^{-6}$

Acide myristique sur HCl N/100 à 17°

Pression	Aire moléculaire	μ
1 dyne	39,9 Å²	$1{,}79\cdot10^{-4}$
1,5	39	1,69 »
2	38,1	1,64 »
3	36,5	1,59 »
4	35	1,57 »
5	33,9	1,53 »
6	32,8	1,37 »
7	31,9	1,21 »
8	31,2	1,04 »
9	30,6	1 »

au delà, palier de passage à l'état mésomorphe dilaté.

Acide myristique sur HCl N/100 à 22°

Pression	Aire moléculaire	μ
1	43,9 Å²	$1{,}52\cdot10^{-4}$
2	41	1,43 »
3	39	1,18 »
4	37,1	1,11 »
5	35,8	1,01 »
6	34,5	$9\cdot10^{-5}$
7	33,4	8,1 »
8	32,5	7,3 »
9	31,8	6,5 »
10	31,1	5 »
11	30,3	2,8 »
12	29,6	1,7 »

à partir de 10 dynes la couche est de plus en plus instable.

Tricaprine sur eau distillée à 19°5

Pression	Aire moléculaire	μ
1 dyne	130,5 Å²	$1{,}28\cdot10^{-4}$
2	121,2	1,1 »
3	115,1	$9{,}9\cdot10^{-5}$
4	109,6	8,2 »
5	105,2	8,2 »
10	88,4	7,8 »
15	76,8	7,5 »
20	68,6	7,3 »

Trilaurine sur eau distillée à 16°25

Pression	Aire moléculaire	μ
1 dyne	109,2 Å²	$1{,}78 \cdot 10^{-4}$
2	105,2	1,75 »
3,5	100,2	1,7 »
5	96,2	1,6 »
8	89,5	1,55 »
10	83,7	1,5 »

Trilaurine sur eau distillée à 22°

Pression	Aire moléculaire	μ
1 dyne	111 Å²	$1{,}4 \cdot 10^{-4}$
2	108	1,26 »
4	102,4	1,18 »
5	99,7	1,05 »
7	95,2	$9{,}6 \cdot 10^{-5}$
10	89,8	7,5 »

Trioléine sur eau distillée à 20°

Pression	Aire moléculaire	μ
1 dyne	132 Å²	$1{,}43 \cdot 10^{-4}$
2	128	1,43 »
3	125	1,38 »
4	121,5	1,38 »
5	118,5	1,31 »
6	115,5	1,21 »
8	111	$9{,}1 \cdot 10^{-5}$
10	107	6,3 »
12	103,5	4,4 »
14	100,5	3,1 »

Triricinoléine sur eau distillée à 20°

Pression	Aire moléculaire	μ
1 dyne	188 Å²	$1{,}11 \cdot 10^{-4}$
2	176	1,11 »
3	168	1,11 »
4	162	1,11 »
5	156	$9{,}1 \cdot 10^{-5}$
6	151	9,1 »
7	145	6,8 »
7,5	143	6,15 »
8	141	4,4 »
10	132,5	3,35 »
12	124	2,25 »
15	112	1,25 »
17	104,5	$7 \cdot 10^{-6}$
20	93	6,5 »
23	84	7 »

Couches mésomorphes. — On sait qu'une certaine correspondance a pu être établie entre les couches solides d'acides gras et les formes A et B des mêmes acides solides à trois dimensions ; pareillement, on a pu comparer les états liquides à deux et à trois dimensions ([5]).

Dans le cas des couches mésomorphes, le parallélisme est plus délicat à établir, surtout pour l'état mésomorphe proprement dit lorsqu'il s'agit des acides gras. En effet, l'encombrement moléculaire de 23,5 Å² par chaîne est connu à trois dimensions, mais il correspond à un état solide, la forme C des acides. Or en couche, l'état mésomorphe est toujours fluide, ce qui correspond nécessairement à une structure différente. On ne voit pas comment pourrait être fluide une couche formée de chaînes inclinées à 50° sur la surface de l'eau et réparties suivant un réseau plan rectangulaire centré.

Comme nous le verrons dans un article ultérieur, on est conduit à admettre pour de telles couches une répartition hexagonale de molécules à peu près normales à la surface de l'eau et pouvant tourner librement autour de leur axe.

Rappelons que si l'on prélève des couches mésomorphes de stéarate de baryum par la méthode de Langmuir ([6], [7]) et si on les étudie par la diffraction des électrons, on met en évidence de façon très nette la symétrie hexagonale du réseau ([8]).

Pour les couches mésomorphes ordinaires, la viscosité croît avec la concentration superficielle (avec possibilité de valeur constante dans certains domaines). Dans l'état mésomorphe dilaté, le phénomène se complique et il est fréquent que la viscosité passe alors par un minimum. Ces faits sont illustrés par les tableaux suivants.

Acide stéarique sur HCl N/1000 à 18°

Pression	Aire moléculaire	μ
2 dynes	23,05 Å²	$2{,}65 \cdot 10^{-4}$
5	22,6	3,1 »
8	22,5	3,2 »
10	21,65	4,35 »
12	21,4	5,8 »
15	21	7,35 »
18	20,5	$1{,}16 \cdot 10^{-3}$
20	20,1	$1{,}16 \cdot 10^{-3}$

Acide stéarique sur HCl N/100 à 20°

Pression	Aire moléculaire	μ
1 dyne	23,45 Å²	$2{,}1 \cdot 10^{-4}$
1,5	23,35	2,15 »
3	23	2,3 »
6,5	22,3	2,6 »
8	22	2,7 »
8,5	21,95	3,2 »
9	21,85	3,35 »
10	21,7	3,7 »
12	21,3	3,9 »
15	20,9	4,6 »
18	20,4	5,3 »
20	20,1	6,25 »
22	19,8	7,4 »

Acide palmitique sur HCl N/100 à 17°

Pression	Aire moléculaire	μ
1 dyne	25,5 Å²	$2,00 \cdot 10^{-4}$
2	25,1	1,94 »
3	24,8	1,96 »
4	24,5	1,94 »
5	24,3	2 »
6	24,05	2,15 »
7	23,8	2,25 »
8	23,6	2,35 »
10	23,1	2,45 »
12	22,7	2,65 »
14	22,3	2,85 »

Acide palmitique sur HCl N/100 à 22°

Pression	Aire moléculaire	μ
1 dyne	26,8 Å²	$2,3 \cdot 10^{-4}$
1,5	26,3	1,95 »
2	26,1	1,2 »
3	25,7	1,32 »
4	25,2	1,46 »
5	24,9	1,84 »
6	24,6	2,25 »
7	24,4	2,6 »
8	24,1	2,75 »
9	23,8	2,75 »
10	23,6	2,6 »
12	23,1	2,55 »

A partir de 8 dynes la couche est peu stable, et à partir de 12 dynes elle n'est plus stable du tout.

Acide palmitique sur HCl N/100 à 25°3

Pression	Aire moléculaire	μ
1 dyne	29 Å²	$2,55 \cdot 10^{-4}$
1,5	28,5	1,8 »
2	28,1	1,32 »
2,5	27,7	1,16 »
3	27,3	1,12 »
5	26	1,32 »
7	25,4	1,44 »
10	24,5	1,75 »
13	23,6	1,87 »
15	23	2,3 »
18	22,4	3,1 »
20	21,9	3,6 »
22	21,5	5 »

au delà, la couche est instable.

Acide myristique sur HCl N/100 à 17°

Pression	Aire moléculaire	μ
11 dynes	26 Å²	$1,2 \cdot 10^{-4}$
12	24,6	1,32 »
13	23,4	1,80 »
14	22,7	2,16 »

au delà, la couche est instable.

Particularités relatives aux couches d'alcools à chaîne longue. — Le comportement des couches d'alcools à chaîne longue présente de nombreuses anomalies au point de vue de la viscosité.

Fourt et Harkins [9] ont signalé un changement de régime dans la viscosité ; au delà d'une certaine pression, celle-ci n'est plus newtonienne. Ces auteurs donnent comme pression de transition les valeurs suivantes :

Alcool	Pression de transition
C_{14}	6,2
C_{15}	8,5
C_{16}	10,0
C_{17}	11,6
C_{18}	13,4

Dans le cas de l'alcool cétylique, ceci est en accord avec les résultats de nos mesures et avec les courbes données par Trapeznikov [10, 11, 12] (changement d'allure pour une concentration superficielle de $8 \cdot 10^{-10}$ molécule-gramme par cm²).

Fourt et Harkins ont déterminé des valeurs de la viscosité de part et d'autre du point de transition, pour des encombrements par chaîne de 21,6 Å² et 19Å² et pour des températures comprises entre 21° et 26°.

Voici quelques-unes de leurs valeurs :

Alcool	Épaisseur du film pour		μ		η	
	σ = 21,6 Å²	σ = 19 Å²				
C_{14}	19,9	22,7	$3 \cdot 10^{-4}$	1,15	$1,5 \cdot 10^{2}$	$5,1 \cdot 10^{6}$
C_{16}	21,5	25,7	$4 \cdot 10^{-3}$	$8,5 \cdot 10^{-1}$	$1,8 \cdot 10^{4}$	3,3 »
C_{18}	25,1	28,7	$1,65 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-1}$	6,6 »	$6 \cdot 10^{5}$

D'une façon générale la viscosité superficielle des alcools de la série aliphatique croît lorsque la température s'élève.

Pour l'alcool duodécylique sur eau distillée, nous avons trouvé les valeurs suivantes :

Pression	Aire moléculaire	μ à 17°	μ à 18°9
1 dyne	41,8 Å²	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$
2	38	1,1 »	3,1 »
4	34,1	1,3 »	2,3 »
6	30,8	1,3 »	3,9 »

Notons que ces valeurs sont assez mal reproductibles à cause de l'instabilité des couches (solubilité) ; il en est de même pour l'alcool tétradécylique.

Pour l'alcool cétylique sur eau distillée, la viscosité croît également avec la température (à rapprocher de ce qui se passe pour les protéines B) (4) ainsi que le montrent les valeurs suivantes :

Pression	μ à 17°	μ à 19°4
1 dyne	$4{,}5\cdot10^{-3}$	$9\cdot10^{-3}$
2	4,6 »	$9\cdot10^{-3}$
3	5,1 »	
4		$1{,}3\cdot10^{-2}$
5	6,1 »	
6		$1{,}5\cdot10^{-2}$
7	8,3 »	
8		$2{,}1\cdot10^{-2}$

On observe pour les couches d'alcool cétylique un phénomène comparable à ce qui a été défini vieillissement pour les protéines (croissance de μ sous pression constante au cours du temps) mais d'amplitude bien moindre. De même les valeurs de la viscosité à très forte pression dépendront légèrement de la pression initiale de la couche. C'est ainsi qu'à 19°4 sous 16 dynes $\mu = 4{,}1\cdot10^{-1}$ pour $p_0 = 0{,}2$ dyne, $\mu = 4{,}7\cdot10^{-1}$ pour $p_0 = 0{,}5$ dyne et $\mu = 4{,}8\cdot10^{-1}$ pour $p_0 = 2$ dynes.

Signalons également, ainsi que Trapeznikov, que la compression des couches d'alcool cétylique est imparfaitement réversible, comme le montrent les valeurs suivantes relatives à une couche à 17° sur eau distillée :

Pression	Viscosité
1 dyne	$4{,}5\cdot10^{-3}$
2	4,6 »
3	5,1 »
5	6,1 »
7	8,3 »
10	début du régime non newtonien ; la couche est maintenue à 10 dynes pendant trois heures puis détendue et comprimée à nouveau :
7	$1{,}3\cdot10^{-2}$
5	$9{,}2\cdot10^{-3}$
3	6,2 »
2	5,3 »
1	4,8 »
2	5,6 »
3	5,8 »
5	6,7 »
7	9,9 »

C'est l'alcool octodécylique qui présente les anomalies les plus curieuses.

Lorsque la température varie, non seulement les valeurs de la viscosité changent considérablement, mais aussi le sens de variation avec la concentration superficielle, ainsi que le montre le tableau suivant :

Alcool octodécylique sur H_2O

Pression	μ à 17°	μ à 18°6
1 dyne	$2{,}6\cdot10^{-2}$	$3{,}3\cdot10^{-2}$
2	2,1 »	3,5 »
4	1,9 »	3,6 »
6	1,6 »	3,8 »
8	1,3 »	4,1 »
10	1 »	4,2 »
12	1,1 »	4,2 »
16	1,4 »	5,2 »
20	1,4 »	6,5 »

Comme pour l'alcool cétylique, la réversibilité de la compression est mauvaise même dans le domaine newtonien :

Pression	μ à 17°	Pression	μ à 17°
1 dyne	$2{,}3\cdot10^{-2}$	20 dynes	$1{,}4\cdot10^{-2}$
4	1,9 »	16	1,6 »
8	1,4 »	12	1,6 »
12	1,3 »	8	1,9 »
16	1,4 »	4	2,8 »
20	1,4 »	1	2,8 »
24	1,3 »		

Par ailleurs, sous une pression donnée, la viscosité est d'autant plus grande que la pression initiale a été plus faible. Ainsi, à 18°6 sur H_2O et sous 2 dynes, $\mu = 3{,}5\cdot10^{-2}$ pour $p_0 = 1$ dyne, $\mu = 4{,}4\cdot10^{-2}$ pour $p_0 = 0{,}3$ dyne et $\mu = 5{,}4\cdot10^{-2}$ pour $p_0 = 0{,}2$ dyne.

En accord avec les résultats de Trapeznikov, nous avons trouvé que la viscosité des couches d'alcool octadécylique décroissait aux pressions élevées. Par exemple, sur H_2O à 17° :

Pression	μ
20 dynes	$1{,}4\cdot10^{-2}$
24	1,3 »
28	1,3 »
32	1,1 »
36	$9{,}7\cdot10^{-3}$
40	$9{,}7\cdot10^{-3}$

Comme nous le verrons dans un article ultérieur, un calcul théorique permet de retrouver avec une bonne précision les valeurs expérimentales de la viscosité des couches monomoléculaires d'acides gras

et de triglycérides. Par contre, il n'existe pas encore d'explication satisfaisante quantitative des particularités des alcools à longue chaîne.

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. Joly. — *J. de Phys.*, **8** (1937), 471.
(2) M. Joly. — *J. de Phys.*, **9** (1938), 345.
(3) M. Joly. — *Koll. Zeits.*, **89** (1939), 26.
(4) M. Joly. — *J. de Chim. Phys.*, **36** (1939), 285.
(5) D. Dervichian. — *J. de Phys.*, **10** (1939), 333.
(6) I. Langmuir et K. B. Blodgett. — *J. A. C. S.* (1935), 1007.
(7) I. Langmuir. — *Phys. Rev.*, **51** (1937), 964.
(8) L. H. Germer et K. H. Storks. — *J. Chem. Phys.* (1938), 280.
(9) L. Fourt et W. D. Harkins. — *J. Phys. Chem.*, **42** (1938), 897.
(10) A. A. Trapeznikov. — *Acta Phys. U. R. S. S.*, **10** (1939), 65.
(11) A. A. Trapeznikov. — *Acta Phys. U. R. S. S.*, **29** (1944), 553.
(12) A. A. Trapeznikov. — *C. R. Acad. Sci. U. R. S. S.*, **30** (1941), 321.

APPLICATION DES MESURES DE VISCOSITÉ SUPERFICIELLE A L'ÉTUDE DES COUCHES MONOMOLÉCULAIRES

Par Maurice JOLY
(Institut Pasteur, Service de Chimie-Physique)

RÉSUMÉ

On rappelle la définition des transformations d'ordre supérieur dans les couches monomoléculaires et on montre comment les mesures de viscosité superficielle permettent de déterminer ces points avec précision. On donne quelques exemples. On rappelle également la formation de complexes en couche monomoléculaire par la méthode de pénétration et on indique quels renseignements on peut attendre des mesures de viscosité pour l'étude des complexes liquides.

Les particularités relatives aux couches de protéines sont signalées et on précise comment les variations de la viscosité avec le temps peuvent renseigner sur la nature de la couche étudiée et comment les changements dans le type de la viscosité, lorsque varie la concentration superficielle, permettent de repérer les modifications de la structure de la couche.

On rappelle ensuite très sommairement la théorie structurale de la viscosité des couches monomoléculaires et on montre l'accord entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales de l'énergie libre d'activation.

Points de transformation d'ordre supérieur et viscosité superficielle. — Comme il a été exposé par ailleurs (1), l'examen des réseaux d'isothermes met en évidence deux catégories de changements d'état. D'une part, les changements de phase ordinaires : vaporisation, sublimation, fusion, qui s'effectuent le long d'un palier et sont caractérisés par une variation discontinue de l'aire moléculaire. D'autre part, des transformations, telles que le passage de l'état mésomorphe à l'état solide, ou de l'état mésomorphe dilaté à l'état mésomorphe, qui se manifestent par une discontinuité de la compressibilité sans qu'il y ait variation brusque de l'aire moléculaire. Remarquons dès maintenant que de telles transformations homogènes peuvent s'observer à l'intérieur du domaine d'un état physique déterminé ; c'est le cas par exemple de la transformation d'ordre supérieur qui se produit dans l'état mésomorphe pour un encombrement de 22 Å^2 par chaîne, ou dans l'état liquide pour 39 Å^2 par chaîne.

Harkins et ses collaborateurs (2, 3, 4) ont étudié un grand nombre de transformations de différents ordres et ont évalué les chaleurs latentes de transformation correspondantes.

Stenhagen (5) signale le fait de transformations du second ordre qui se trouvent remplacées par des transformations du premier ordre lorsqu'on élève la température. Par contre, Dervichian et moi (1) avons montré la fréquence du processus inverse : le point de seconde espèce étant la « survivance » d'un point de première espèce correspondant à une température plus basse. C'est ainsi que le point 20,5 Å^2 qui est le point de sublimation pour les couches solides devient point de transformation de seconde espèce pour les couches mésomorphes ordinaires ou dilatées. Pareillement, le point 39 Å^2 pourrait être le « souvenir » du point triple.

Remarquons que Guastalla (6) a indiqué que les aires moléculaires relatives à un assez grand nombre de points de transformation étaient voisines de multiples entiers de l'aire occupée par une molécule d'eau dans la couche immédiatement sous-jacente à la couche monomoléculaire, mais il est possible qu'il n'y ait là qu'une simple coïncidence.

On peut également repérer les points de transformation en étudiant les discontinuités du moment électrique apparent. Nous allons voir que les mesures de viscosité superficielle constituent une méthode très sensible pour déceler les points de transformation d'ordre supérieur. En effet les courbes $\mu(\sigma)$ présentent toujours un brusque changement d'allure en ces points et, inversement, lorsqu'on remarque un rapide changement de pente sur les courbes de viscosité, il est rare qu'il n'y corresponde pas une variation de courbure de l'isotherme ou de la courbe représentative du moment électrique apparent.

Si pour l'aire moléculaire σ il y a une transformation d'ordre supérieur, on observe toujours en ce point une variation brusque de la dérivée de la viscosité $\frac{d\mu}{d\sigma}$. C'est ainsi, par exemple, que pour l'acide oléique sur HCl N/100 à 17°, alors que la variation de courbure

de l'isotherme pour 39,5 Å² est assez difficile à repérer, par contre, sur la courbe $\mu(\sigma)$ l'angle des deux tangentes au point 39,5 est égal à 65° en représentant 1 Å² par 0,5 cm et 10^{-5} poise-cm^{-1} par 1 cm. Avec la même échelle pour la viscosité et 1 mm par Å² la courbe expérimentale $\mu(\sigma)$ pour la tricaprine sur eau distillée à 19°5 est formée de deux droites qui se coupent à 108 Å² sous un angle de 50°. Avec les mêmes échelles, on a pour la triricinoléine sur eau distillée à 20° des angles de 40°, 30° et 70° entre les deux tangentes à la courbe $\mu(\sigma)$ aux points 105 Å², 140 Å² et 160 Å², alors que les changements d'allure de l'isotherme sont assez difficiles à déceler. Nous avons déterminé par cette méthode un très grand nombre de points de transformation d'ordre supérieur.

Les transformations d'ordre supérieur caractérisées ainsi correspondent à une modification dans la forme ou la disposition des chaînes carbonées, et, dans le cas des chaînes droites, elles se reproduisent pour des aires moléculaires bien définies et à peu près indépendantes de la longueur de la chaîne, aires pour lesquelles il se produit parfois un changement d'état ordinaire dans un autre domaine de température.

Parmi ces points remarquables, signalons : pour les chaînes droites dans l'état mésomorphe, les points correspondant à 19,5 Å², 20,5 Å², 22 Å² et 23,5 Å² par chaîne ; leur correspondance possible (à l'exception du point 22 Å²) avec des états à trois dimensions a été signalée. Dans l'état mésomorphe dilaté, on trouve un point de transformation variable de 24,5 à 27 Å². Il y correspond sans doute un changement important dans la structure de la couche monomoléculaire, puisqu'en ce point la variation de la viscosité avec la concentration superficielle change de sens. Pour les aires plus petites, la viscosité croît avec la pression comme pour les couches mésomorphes ordinaires, tandis que, pour les aires plus grandes, la viscosité décroît lorsque l'aire moléculaire diminue, comportement identique à celui des couches liquides.

Dans le cas des diacides, on a un changement d'état d'ordre supérieur pour une aire moléculaire d'environ 95 Å² ; dans le cas des esters des acides oxy et cétostéariques, on a une transformation homogène pour 150 Å², et de plus une à 120 Å² pour l'oxystéarate d'éthyle. Avec la triricinoléine, on trouve, outre le point de transformation habituel de l'état liquide (ici, aux environs de 105 Å²) un point à 140 Å² que l'on peut rapprocher peut-être du point de vaporisation de la trioléine (137 Å²).

Couches mixtes et couches de pénétration. Complexes. — De nombreux auteurs ont été conduits à étudier des couches formées de molécules de plusieurs types, en particulier des couches comprenant deux constituants. Lorsque les deux constituants sont insolubles, on étale directement le mélange des deux et on forme ce qu'on appelle une couche mixte. Lorsque l'un des constituants est soluble dans l'eau, on peut opérer par la technique de « pénétration » imaginée par Schulman et Rideal, et qui consiste à injecter le constituant soluble sous une couche monomoléculaire du constituant insoluble.

Lorsqu'on trace les isothermes de telles couches, différents cas peuvent se présenter :

S'il n'y a aucune interaction entre les deux types de molécules, on a simple superposition des deux isothermes, avec toutefois, dans le cas des couches de pénétration, quelques particularités liées au fait que le constituant soluble donne une couche d'adsorption dont la pression d'équilibre ne dépend que de la concentration de la solution, et dont, par suite, la compression ne peut être que métastable. Notons d'ailleurs que l'absence complète d'interaction n'est qu'un cas limite et qu'en fait l'additivité des isothermes n'est jamais rigoureuse ; il y a une perturbation réciproque des deux constituants. Lorsqu'il y a combinaison chimique des deux constituants, on est en présence d'une couche d'une substance nouvelle dont les propriétés ne sont évidemment pas une simple somme de celles des composants.

Le cas intermédiaire, qui est d'ailleurs très fréquent, est celui où il y a interaction entre les molécules des deux constituants sans qu'il y ait pour cela combinaison chimique. On peut avoir affaire à des interactions entre les groupements polaires (forces de Keesom) ou à des affinités entre chaînes (forces de Van der Waals). On n'a plus alors la simple juxtaposition des propriétés des deux constituants et on assiste fréquemment à la formation de complexes physiques plus ou moins stables où les composants sont en proportions stœchiométriques. L'établissement des isothermes correspondantes est délicat du fait que, presque toujours, les couches de pénétration sont dans un état métastable lorsqu'on les comprime. Une méthode a été décrite par ailleurs ([7], [8]) qui permet de déterminer les proportions des constituants des complexes avec une assez grande certitude, même lorsqu'un couple de substances peut donner une série de plusieurs complexes. Dans ce dernier cas, la caractérisation des domaines de stabilité n'est pas toujours simple à cause de l'extrême lenteur de l'établissement des équilibres, surtout pour les complexes solides qui sont en général dans un état métastable. Il y a une sorte d'inertie des édifices réalisés, et on peut dire

que très souvent c'est le complexe qui s'est formé le premier qui subsiste temporairement même si les conditions deviennent celles de stabilité d'un autre complexe.

Lorsque les complexes se forment avec accroissement de surface de la couche, ce sont les affinités de chaîne qui dominent et les molécules des deux constituants se disposent les unes à côté des autres et s'organisent en un réseau mixte (ou un quasi-réseau dans le cas des couches fluides). Des complexes peuvent également se former sans accroissement d'aire ; il y a alors superposition des molécules dont les groupements polaires se juxtaposent : c'est le cas du tannage.

Il y a lieu d'insister sur le fait que la plupart des complexes qui se forment dans les couches de pénétration ou dans les couches mixtes ne peuvent prendre naissance qu'en présence d'eau ([7], [9], [10]).

Il est assez fréquent que l'état physique d'un complexe soit différent de celui des couches de chacun des constituants pris isolément, ce qui renseigne sur la cohésion des chaînes et sur le degré d'ordre ou de désordre imposé par certains groupements.

D'autre part, lorsque plusieurs complexes sont donnés par un même couple de substances, ils ne sont pas nécessairement tous dans le même état.

Il ne semble pas encore possible de systématiser et de donner des règles générales sur la formation des complexes et sur leur état physique. Toutefois il semble bien que lorsque, deux chaînes droites donnent un complexe, c'est toujours un complexe solide qui se forme. Lorsqu'une chaîne du type oléique fait partie d'un complexe, celui-ci est le plus souvent liquide. Avec une chaîne droite et une chaîne polycyclique, les complexes sont plus souvent solides que liquides lorsque c'est la chaîne droite qui est l'insoluble. Par contre, lorsqu'une molécule à plusieurs chaînes s'associe à une molécule à chaîne polycyclique, on obtient plus fréquemment des complexes solides.

Il est également difficile de donner des règles de stabilité. On peut dire cependant que, pour les complexes formés de deux chaînes droites, les solides de type I-I et I-III sont plus stables que ceux du type I-II. Dans le cas de deux chaînes polycycliques, les composés solides sont très stables et, dans le cas d'une chaîne droite insoluble avec une chaîne polycyclique soluble, les composés solides sont plus stables que les fluides.

On peut s'attendre à ce que l'étude systématique de la viscosité des complexes liquides conduise à d'importantes indications sur la nature des interactions entre les deux types de molcéules constitutives du complexe.

Les mesures de la viscosité des couches de pénétration sont entachées d'une assez grande imprécision par suite de l'utilisation des pistons d'huile qui entraînent une certaine incertitude sur la valeur de la pression superficielle.

Voici quelques exemples :

Cholestérols	1 cholestérol	+	1 colchicine	μ =	$2,2 \cdot 10^{-3}$
$\mu = 1,1 \cdot 10^{-3}$	1 »	+	2 »		$1,6 \cdot 10^{-3}$
sous pression	1 cholestérol	+	1 cétylsulfate		$2,5 \cdot 10^{-3}$
de trioléine	1 »	+	3 »		1,5 »
	1 lécithine	+	1 taurocholate	μ =	$1,9 \cdot 10^{-3}$
Lécithine	»	+	1 nucléate		1,8 »
$\mu = 1,4 \cdot 10^{-3}$	»	+	glycocholate		1 »
sous pression	»	+	1 colchicine		1,5 »
de trioléine	»	+	1 digitonine		1,2 »
	»	+	3 »		7 »

On constate sur ces exemples que, pour un couple de substances et à pression égale, les complexes I-I sont plus visqueux que les complexes I-II ou I-III. Mais le nombre de cas étudiés est insuffisant pour pouvoir systématiser dès maintenant et tenter une interprétation. Il est important de noter toutefois que, malgré l'imprécision actuelle dans les mesures de viscosité des couches de pénétration, les valeurs obtenues se séparent suffisamment bien pour qu'on puisse envisager la viscosimétrie superficielle comme une méthode très sensible d'étude des complexes.

Particularités relatives aux couches de protéines. — Les films formés avec les protéines n'entrent pas de manière simple dans la classification courante des couches monomoléculaires. Notons tout d'abord que dans la plupart des cas, pour obtenir un étalement convenable, il faut ajouter de l'alcool propylique ou amylique à la solution aqueuse de protéine ou opérer sur des supports salins appropriés, tels que lactate de potassium ou sulfate d'ammonium.

On a en général affaire à une couche très compressible qui se gélifie aux pressions élevées. Pour Rideal et Hughes qui ont particulièrement étudié les films de gliadine, cette gélification correspond à la transformation en kératine β. Une forte compression n'est pas réversible et il y a dénaturation de la protéine. C'est d'ailleurs une structure fibreuse que trouve Astbury pour l'ovalbumine prélevée par la technique de Langmuir. Il semble que la notion de molécule n'ait plus grand sens dans le domaine du gel. On admet qu'aux faibles pressions la chaîne polypeptidique et les chaînes latérales sont appliquées à la surface de l'eau. Lors de la compression, c'est la chaîne polypeptidique qui est soulevée et repliée. De façon

plus précise la condensation au-dessus de 0,1 dyne se ferait par relèvement des chaînes latérales non polaires, et vers 1,5 dyne les groupements peptidiques se détacheraient, alors que les groupements polaires des chaînes latérales resteraient sur l'eau. Cette disposition alternée des chaînes latérales est en bon accord avec les encombrements observés [11-12].

La couche de protéine apparaît ainsi comme une couche mixte à un grand nombre de constituants. Tous les restes amino-acides seraient répartis suivant le réseau hexagonal qui correspond à l'assemblage compact, chaque type d'amino-acide appartenant à une sur-structure également hexagonale [12], ce qui conduit bien à un nombre d'acides aminés de chaque espèce de la forme 2^n, 3^n, conformément à la règle de Bergman et Niemann.

Des précisions supplémentaires sur la structure des couches de protéines sont apportées par l'étude de la viscosité.

J'ai montré dans un travail antérieur [13] que la viscosité des couches superficielles de protéines est fonction du mode d'étalement. Il a d'ailleurs été souvent constaté que si l'on forme une couche de protéine sans précaution spéciale, il y a en général variation spontanée de ses propriétés [14]. En particulier, sous pression constante, on observe que la viscosité superficielle croît au cours du temps pour atteindre, plus ou moins rapidement, suivant la nature de la couche et du support, une valeur limite qui dépend des conditions d'étalement. C'est ce qu'on a appelé le vieillissement de la couche de protéine.

Cette propriété nous a permis de classer les couches de protéines en deux catégories. En effet, si l'on attend suffisamment longtemps pour que la couche étudiée n'évolue plus, on observe que la valeur limite μ_∞ du coefficient de viscosité superficielle dépend, comme il fallait s'y attendre, de la pression sous laquelle on effectue la mesure ; on constate aussi qu'elle dépend notablement de la pression p_0 sous laquelle la couche a été maintenue lors de l'étalement.

Si l'on veille à ce que pendant l'étalement la pression de la couche ne dépasse à aucun moment quelques dixièmes de dyne (0,15 pour la serum-albumine de bœuf sur HCl N/100 par exemple) ou même quelques centièmes [15] on obtient une couche qui ne présente pas le phénomène de vieillissement, dont toutes les propriétés sont parfaitement reproductibles et indépendantes de la valeur particulière de la pression d'étalement. Nous avons appelé ces couches A et désigné par p_A la pression qui limite supérieurement le domaine de formation de ce type de couche.

Si, au contraire, on procède à l'étalement de façon que la couche soit constamment sous une pression élevée (par exemple au delà de 1,5 dyne pour la sérumalbumine de bœuf sur HCl N/100), on obtient une couche présentant le phénomène de vieillissement mais dont les valeurs limites de la viscosité sont indépendantes de la valeur particulière de la pression d'étalement. Nous avons désigné par B ces couches et appelé p_B la pression au-dessus de laquelle elles se forment. A pression de mesure égale, la viscosité des couches B est supérieure à celle des couches A ; les valeurs de μ_∞ sont reproductibles avec une bonne précision et de façon réversible, à condition, évidemment, de ne jamais descendre au-dessous de la pression p_B.

Rappelons que si l'on forme une couche sous une pression comprise entre p_A et p_B, ses propriétés sont intermédiaires entre celles des deux cas extrêmes précédants. μ_∞ ne dépend plus uniquement de la pression de mesure mais aussi de la valeur particulière de la pression de formation de la couche.

Il n'y a pas de doute actuellement sur la nature monomoléculaire des couches A et le schéma proposé par Dervichian [8] donne une image satisfaisante de leur structure. Par contre la nature exacte des couches B n'a pas pu encore être précisée avec certitude. On peut considérer que chaque molécule de protéine est incomplètement étalée ; tandis que dans les couches A tous les groupements polaires sont disposés sur la surface de l'eau, dans les couches B une partie seulement des groupements polaires est au contact de l'eau, l'ensemble de la molécule étant soumis à une distorsion, à des contraintes. Il y aurait par molécule de protéine un nombre minimum mais constant de groupements polaires (ceux de plus grande affinité pour l'eau) fixés sur les molécules d'eau, ce qui expliquerait l'invariance des propriétés mécaniques des couches B, tout en permettant le réétalement par détente. Le vieillissement correspondrait au réarrangement des chaînes et des groupes polaires non fixés sur l'eau de façon à réaliser l'état d'énergie minima (maximum d'interaction entre les molécules, d'où maximum de viscosité). Dervichian, revenant sur son ancienne interprétation, pense plutôt qu'on est en présence de couches polymoléculaires, les couches monomoléculaires élémentaires étant séparées les unes des autres par un nombre limité de couches d'eau. Si ce point de vue est exact, l'existence de p_B limite supérieurement le nombre de couches élémentaires.

A l'appui de ce point de vue on peut citer le fait que, si l'on injecte de la paraphénylén diamine sous une couche B de gélatine, on obtient au bout de

2 heures une couche mixte solide multimoléculaire.

Les couches formées sous p_0 comprise entre p_A et p_B seraient de type intermédiaire : couche unimoléculaire à molécules partiellement étalées suivant la première interprétation, couche multimoléculaire ne contenant qu'un nombre de strates élémentaires inférieur au nombre limite dans la seconde interprétation.

Pour le détail sur le comportement des couches B au point de vue de la viscosité, on se reportera aux mémoires antérieurs [13].

Dans tous les cas examinés la viscosité des couches A croît lorsque la pression augmente. D'une façon générale, on est conduit à considérer trois domaines à l'intérieur desquels les propriétés mécaniques des couches de protéines sont différentes.

Au-dessous d'une certaine pression p_n la viscosité est newtonienne (coefficient de viscosité indépendant du gradient de vitesse) et les couches de protéines se comportent comme les couches monomoléculaires mésomorphes classiques, avec toutefois des valeurs de μ plus élevées. Le tableau suivant donne quelques valeurs de p_n pour des couches étalées sur HCl N/100, à 17° :

Protéine	p_n
Sérumalbumine de bœuf	4 dynes
» » cheval	10 —
Pseudoglobuline	2 —
Ovalbumine	4 —
Hémoglobine	3 —
Gliadine	16 —

Voici à titre d'exemple des valeurs de la viscosité superficielle dans le domaine newtonien :

Sérumalbumine de bœuf sur HCl N/100 à 17°.

p = 1 dyne	2	3	4
μ = $1,2 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$1,10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$

Sérumalbumine de cheval sur HCl N/100 à 17°.

p = 1	2	4	6	8	10
μ = $1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$9,3 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$7,6 \cdot 10^{-2}$

Gliadine sur HCl N/100 à 17°.

p = 1	2	4	6
μ = $1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$
p = 8	10	12	16
μ = $5,3 \cdot 10^{-3}$	$9,6 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$

L'existence d'un régime newtonien, même pour des concentrations superficielles relativement élevées (pression superficielle de plusieurs dynes), semble indiquer que les molécules protéiques sont à peu près isotropes dans le plan de la couche. Elles auraient la forme de disques réguliers, équivalent bidimensionnel des protéines globulaires.

En général, la gélification par compression apparaît en un point bien déterminé de l'isotherme, ou plus exactement à l'intérieur d'une étroite zone de transition. Remarquons que les couches A se gélifient à des pressions p_g généralement plus élevées que les couches B. C'est ainsi que l'on a par exemple :

Protéine	Couche A	Couche B
Sérumalbumine de bœuf sur HCl N/100 à 20°	p_g = 10	4,5
Ovalbumine sur HClN/100 à 20°	7	3,5
Hémoglobine de bœuf sur HCl N/100 à 18°	8	6,0
Gliadine sur HCl N/100 à 21°	16	13,5

Entre les pressions p_n et p_g la viscosité des couches de protéines n'est plus newtonienne ; elle varie avec le gradient de vitesse et par suite on ne peut plus déterminer que des viscosités apparentes ; le coefficient que l'on calcule n'est plus qu'une valeur moyenne ou mieux, un coefficient de « viscosité équivalente » pour un appareil de mesure donné.

Le fait que le coefficient de viscosité dépend du gradient de vitesse semble indiquer qu'on n'est plus en présence de molécules isotropes dans le plan de la couche, ou, tout au moins, que ces molécules ne peuvent plus se déplacer les unes par rapport aux autres sans déformation. On conçoit d'ailleurs que si l'on a affaire à une forme « discoïde » au-dessous de p_n et à une forme « fibreuse » au-dessus de p_g, le passage de l'une à l'autre ne s'effectue pas sans transition par des formes intermédiaires. Notons toutefois que dans le cas de la gliadine il n'existe pas de domaine de viscosité non-newtonienne ; les pressions p_n et p_g coïncident.

Voici, à titre d'exemple, quelques valeurs de la viscosité non newtonienne obtenues avec un viscosimètre donné (moment d'inertie I = 25,3 ; constante de torsion Γ = 11,9 ; rayon de l'anneau oscillant R_1 = 3,05 ; rayon de l'anneau de garde R_2 = 3,87).

Sérumablumine de bœuf sur HCl N/100 à 17°.

p = 4 dynes	5	6	7
μ = $1,8 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$	$3,9 \cdot 10^{-2}$

Ovalbumine sur HCl N/100 à 17°.

p = 4 dynes μ = $2{,}5 \cdot 10^{-2}$	5 $2{,}9 \cdot 10^{-2}$	7 $3{,}8 \cdot 10^{-2}$

Hémoglobine de bœuf sur HCl N/100 à 17°.

p = 3 dynes μ = $1{,}1 \cdot 10^{-2}$	4 $2{,}2 \cdot 10^{-2}$	5 $3 \cdot 10^{-2}$

En général, la viscosité des couches de protéines dans le domaine non newtonien croît avec le gradient de vitesse. Toutefois il y a lieu de signaler une anomalie dans le cas de l'hémoglobine de bœuf étalée sur HCl N/100. Entre 3 et 4 dynes, la viscosité superficielle décroît lorsque le gradient de vitesse augmente ; au delà de 4 dynes et jusqu'au point de gélification, le comportement de l'hémoglobine est le même que celui des autres protéines.

Pour la plupart des protéines, à l'intérieur du domaine de viscosité non newtonienne et un peu avant le point de gélification, il se produit un changement d'allure dans le comportement de la couche. A partir d'une pression p_r, elle n'est plus uniquement visqueuse ; il apparaît une rigidité résiduelle qui se manifeste par un déplacement de la position d'équilibre de l'équipage oscillant dans le sens de la première élongation. Il semble que ce point indique le début d'une organisation dans la couche et, probablement, la disparition de l'autonomie moléculaire. Voici, à titre d'indication, quelques valeurs de p_r pour des couches étalées sur HCl N/100 à 17° :

Protéine	p_r
Sérumalbumine de bœuf	8 dynes
Hémoglobine de bœuf	6 —
Pseudoglobuline	2 —

Viscosité et structure des couches monomoléculaires. — J'ai proposé récemment ([16, 17]) une théorie de la viscosité des couches monomoléculaires à partir des conceptions de Eyring et Moore. On y est conduit à une expression de la forme $\mu = \frac{h}{\sigma} e^{\frac{\Delta\mathcal{F}}{kT}}$ où σ est l'aire moléculaire, $\Delta\mathcal{F}$ l'énergie libre d'activation, T la température absolue, h la constante de Planck et K la constante de Boltzmann.

Les énergies d'activation sont calculées non pas à l'aide des données de la thermodynamique mais par une évaluation directe d'après les potentiels de Keesom, de Debye et de London.

L'hypothèse fondamentale de la théorie proposée est la discontinuité des états d'équilibre moléculaire, c'est-à-dire qu'on suppose que les molécules d'une couche monomoléculaire ne peuvent se trouver que dans un nombre fini d'états d'équilibre, correspondant à une suite discontinue d'états énergétiques et que, par suite, elles ne peuvent occuper que des aires moléculaires discrètes, ces aires étant précisément celles qui correspondent aux points de transformation des différents ordres. On admet, en outre, que les molécules des couches fluides sont disposées statistiquement suivant un quasi-réseau hexagonal.

J'ai montré que ces conceptions étaient en accord avec le fait que les courbes expérimentales de la variation en fonction de l'aire moléculaire de l'énergie d'activation sont des lignes brisées dont les sommets correspondent précisément aux différents points de transformation de premier ordre et d'ordre supérieur de la couche.

Il importe d'insister particulièrement sur le rôle des molécules d'eau immédiatement adjacentes aux molécules de la couche monomoléculaire. Elles forment une couche d'eau vraisemblablement de structure hexagonale et qui est solidaire de la couche monomoléculaire insoluble. La viscosité propre de ce film d'eau représente une part importante de la viscosité apparente de la couche ; elle en devient même la partie prépondérante dès que l'on a affaire à des états peu condensés et c'est ce qui explique que dans l'état liquide et l'état gazeux la viscosité croît avec l'aire moléculaire. En effet, alors que le travail de déplacement des molécules de la couche est une fonction linéaire de termes qui varient approximativement comme σ^{-3} et $\sigma^{-3/2}$, le travail de déplacement des molécules d'eau adjacentes à chacune des molécules de la couche croît avec σ à peu près linéairement.

On considère par ailleurs que l'énergie d'activation d'une molécule est égale à la somme de l'énergie qu'il faut fournir à la couche monomoléculaire pour y faire un trou où puisse venir se placer une molécule activée voisine et de l'énergie nécessaire pour faire passer une molécule d'une position d'équilibre à une place libre voisine, cette dernière énergie se décomposant en énergie de translation d'une molécule, énergie de déformation du réseau et énergie de changement d'état d'équilibre.

J'ai montré également ([17]) que l'on pouvait avoir un très bon accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques de l'énergie libre d'activation au prix d'hypothèses simples sur les déformations des chaînes carbonées par rotation autour des

liaisons C-C. En effet, dans les états fluides, les squelettes carbonés ne restent pas plans ; ils deviennent gauches de façon à concilier les effets de l'agitation thermique et des forces de VAN DER WAALS avec la constance des angles des liaisons aliphatiques. La forme des molécules change à chaque instant, mais au point de vue des calculs d'interaction, on peut les remplacer par des schémas simples indéformables, qui sont des sortes d'équivalents de la moyenne statistique des configurations possibles de chaque molécule. On peut précisément se faire une idée de la forme approximative des molécules dans leurs divers états d'équilibre en choisissant ces schémas de façon à ce qu'ils satisfassent aux exigences géométriques des encombrements moléculaires et que les valeurs auxquelles ils conduisent pour l'énergie libre d'activation soient en accord avec les valeurs expérimentales de la viscosité superficielle.

Pour décrire les chaînes, on aura recours aux expressions chaîne verticale, chaîne oblique, chaîne contrainte...

Chaîne verticale signifie qu'au point de vue des interactions tout se passe comme si tous les groupements fonctionnels de la chaîne étaient sur une normale à la surface de l'eau passant par le groupement polaire fixé sur cette surface. Chaîne oblique signifie qu'au point de vue des interactions tout se passe comme si le groupement CH^3 était à la distance 4,44 Å du groupement homologue de la chaîne voisine dans sa position la plus rapprochée au cours de la rotation de la molécule, tous les CH_2 étant sur la droite joignant le CH_3 au groupement polaire fixé sur l'eau.

Chaîne fléchie *k-l* signifie que tout se passe comme si le groupement CH_3 et k groupements CH_2 étaient sur une verticale à la distance 4,44 Å des groupements homologues de la chaîne voisine dans sa position la plus rapprochée au cours de la rotation de la molécule, les l autres CH_2 étant sur une oblique reliant la verticale précédente au groupement polaire fixé sur l'eau.

Chaîne contrainte *k-l-m* signifie que tout se passe comme si le CH_3 et k CH_2 étaient à l'empaquettement maximum dans la molécule de triglycéride (distance 3,24 Å), que m CH_2 étaient à la verticale du groupement polaire sur lequel la chaîne est fixée et que l CH_2 étaient sur une oblique reliant ces deux verticales.

Chaîne interne signifie que tout se passe comme si les groupements fonctionnels étaient sur une droite reliant la position de contrainte maximum à la verticale du groupement polaire.

Le tableau suivant montre l'accord des valeurs calculées et observées pour l'énergie libre d'activation dans les différents états d'équilibre des molécules pour une série de composés aliphatiques et indique les schéma des formes moléculaires correspondantes.

Acide stéarique sur HCl N/100 à 20°.

État	A	B	B′	C
Aire moléculaire	19,5	20,5	22	23,5
Chaîne	verticale	verticale	oblique	oblique
$\Delta\mathcal{F}$ calculé	8260	7660	7400	7270
$\Delta\mathcal{F}$ mesuré		7600	7360	7280

Acide palmitique sur HCl N/100 à 17°.

État	A	B	B′	C	D	E
Aire moléculaire	19,5	20,5	22	23,5	24,5	26
Chaîne	oblique	oblique	oblique	fléchie 4–10	fléchie 6–8	fléchie 9–5
$\Delta\mathcal{F}$ calculé	8035	7845	7295	7255	7190	7225
$\Delta\mathcal{F}$ mesuré			7310	7260	7195	7235

Acide palmitique sur HCl N/100 à 25°3.

État	A	B	B′	C	D	E
Aire moléculaire	19,5	20,5	22	23,5	27,5	31
Chaîne	oblique	fléchie 1–13	fléchie 3–11	fléchie 6–8	fléchie 11–3	fléchie 13–1
$\Delta\mathcal{F}$ calculé	8030	7930	7550	7370	7260	7950
$\Delta\mathcal{F}$ mesuré			7590	7375	7235	

Acide myristique sur HCl N/100 à 17°.

État	A	B	B′	C	D
Aire moléculaire	19,5	20,5	22	23,5	24,5
Chaîne	oblique	oblique	fléchie 4–8	fléchie 7–5	fléchie 7–5
$\Delta\mathcal{F}$ calculé	7470	7360	7215	7170	7035
$\Delta\mathcal{F}$ mesuré			7220	7190	7040

État	E	F	G	H	I
Aire moléculaire	26	30	33à5	37	45
Chaîne	fléchie 10–2	fléchie 9–3	fléchie 9–3	fléchie 11–1	fléchie 10–2
$\Delta\mathcal{F}$ calculé	7020	6955	7230	7265	7585
$\Delta\mathcal{F}$ mesuré	7025	7030	7250	7280	

Acide myristique sur HCl N/100 à 22°.

État	F	G	H	I
Aire moléculaire	26	32,5	37	50
Chaîne	fléchie 2–10	fléchie 6–6	fléchie 11–1	fléchie 2–10
$\Delta\mathcal{F}$ calculé	6195	7060	7265	7765
$\Delta\mathcal{F}$ mesuré		7040	7260	

Tricaproïne sur H_2O à 20°.

État	G	H	I	J	K
Aire moléculaire	57,5	110	130	210	480
Chaîne	contrainte 4–0	contrainte 1–3	fléchie 1–3	fléchie 3–1	fléchie 4–0
$\Delta\mathcal{F}$ calculé	6520	7190	7860	8235	8640
$\Delta\mathcal{F}$ mesuré		7160	7860	8220	8600

Tricapryline sur H_2O à 20°.

État	G	H	I	J
Aire moléculaire	57,5	120	170	210
Chaîne	contrainte 6–0	contrainte 0–6	fléchie 1–5	fléchie 5–1
$\Delta\mathcal{F}$ calculé	7070	7500	8220	8780
$\Delta\mathcal{F}$ mesuré		7555	8190	8700

Tricaprine sur H_2O à 19°5.

État	G	H	I
Aire moléculaire	65	110	140
Chaîne	contrainte 8–0	contrainte 4–4	CH_3 et $3CH_2$ obliques $4CH_2$ verticaux
$\Delta\mathcal{F}$ calculé	7220	7500	7865
$\Delta\mathcal{F}$ mesuré	7240	7505	7840

Trilaurine sur H_2O à 16°25.

État	G	H
Aire moléculaire	77	113
Chaîne	contrainte 10–0	contrainte 3–2–5
$\Delta\mathcal{F}$ calculé	7460	7795
$\Delta\mathcal{F}$ mesuré	7510	7745

Trioléine sur H_2O à 20°.

État	G	H	I
Aire moléculaire	95	115	135
Chaîne	$8CH_2$ contraints $2CH_2$ internes CH_3 et $6CH_2$ verticaux	contrainte 2–6–8	$9CH_2$ obliques $7CH_2$ internes CH_3 contraint
$\Delta\mathcal{F}$ calculé	6750	7730	7815
$\Delta\mathcal{F}$ mesuré	6800	7720	7820

Triricinoléine sur H_2O à 20°.

État	G	H	I	J
Aire moléculaire	82	100	155	200
Chaîne	contrainte sauf CH et $7CH_2$ internes	contrainte sauf CH et $8CH_2$ internes	$9CH_2$ obliques CH et $2CH_2$ internes CH_3 et $4CH_2$ contraints	CH et $10CH_2$ obliques CH_3 et $5CH_2$ verticaux
$\Delta\mathcal{F}$ calculé	6405	6480	7740	7925
$\Delta\mathcal{F}$ mesuré	6415	6500	7690	7880

BIBLIOGRAPHIE

(1) D. Dervichian et M. Joly. — *J. de Phys.*, **10** (1939) 375.
(2) W. D. Harkins, J. F. Young et G. E. Boyd. — *J. Chem Phys.*, **8** (1940), 954.
(3) W. D. Harkins et L. E. Copeland. — *J. Chem. Phys.*, **10** (1942), 272.
(4) L. E. Copeland, W. D. Harkins et G. E. Boyd. — *J. Chem. Phys.*, **10** (1942), 357.
(5) E. Stenhagen. — *Nature*, **55** (1945), 36.
(6) J. Guastalla. — *Thèse*, Montpellier (1944).
(7) D. Dervichian et M. Joly. — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **28** (1946), 426.
(8) M. Joly. — *Nature*, **158** (1946), 26.
(9) D. Dervichian et C. Magnant. — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **28** (1946), 422.
(10) D. Dervichian. — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **28** (1946), 431.
(11) A. Neurath et Bull. — *Chem. Rev.*, **23** (1938), 391.
(12) D. Dervichian. — *J. Chim. Phys.*, **38** (1941), 59.
(13) M. Joly. — *J. Chim. Phys.*, **36** (1939), 285.
(14) D. Dervichian. — *J. Chim. Phys.*, **37** (1940), 110.
(15) J. Guastalla. — *Cahiers de Phys.*, **13** (1943), 5.
(16) M. Joly. — *J. de Phys.*, **3** (1946), 83.
(17) M. Joly. — *J. de Phys.*, **3** (1946), 112.

SOLUTIONS AQUEUSES COLLOÏDALES D'HYDROCARBURES POLYCYCLIQUES

Par Jacques RÉMY
Laboratoire Pasteur de l'Institut du radium.

Les hydrocarbures polycycliques, au nombre desquels se placent des corps hautement cancérigènes, sont insolubles dans l'eau. Pour les faire agir sur la matière vivante, on peut utiliser le corps cristallisé et implanter de petits cristaux. La résorption est alors lente. Elle est également lente dans le cas de solution huileuse injectée et, de plus, une huile ne peut constituer un milieu biologique pour de petits organismes qu'on désire soumettre *in toto* à l'action de l'hydrocarbure.

On se sert généralement d'une solution acétonique à 3 p. 1.000, mais l'acétone est toxique. Une solution acétonique ne constitue pas un milieu et ne peut être injectée. Même en application sur la peau, il est regrettable d'introduire un corps toxique dans une expérience.

Ces remarques légitiment les recherches que l'on peut faire en vue de préparer des solutions aqueuses d'hydrocarbures cancérigènes. En premier lieu mentionnons la méthode de Beck, et tout en soulignant ses avantages, nous préciserons en quelle mesure ses propriétés en limitent l'emploi.

I. — Methode de Beck

Suivant Beck, la solution éthérée d'hydrocarbure cancérigène et de savon (il ne précise pas lequel) est miscible à l'eau et conduit à une solution moléculaire à fluorescence bleue.

On a voulu répéter cette préparation :

à 0,5 cc d'une solution saturée d'oléate de soude dans l'éther, on ajoute 0,1 cc de benzopyrène en solution saturée dans l'éther. On ajoute goutte à goutte de l'eau distillée.

Il y a séparation immédiate en deux phases, contrairement à ce qu'a constaté Beck. Toutefois, ayant fait barboter un courant d'air dans le but d'agiter les deux couches, on a été surpris d'obtenir 10 minutes après un magnifique colloïde présentant la fluorescence verte caractéristique de cette pseudo-solution.

On peut dire que l'addition d'une solution éthérée de savon rend la solution éthérée de benzopyrène émulsionnable dans l'eau avec une facilité extraordinaire.

On a donc obtenu tout de suite le colloïde, alors que Beck obtenait d'abord une solution vraie qui donnait une solution colloïdale quelques jours après. On regrette que Beck parle « d'une solution éthérée de savon » sans autres précisions.

Pour mettre au point une préparation, on étudie l'importance du rapport des concentrations : corps cancérigène- savon, du temps de contact des solutions éthérées et de la température.

Les résultats sont les suivants (savon : stéarate de potassium) :

a) il faut laisser le corps cancérigène et le savon en présence l'un de l'autre au sein de l'éther, pendant 3 ou 4 jours au moins ;
b) la température doit être aussi basse que possible, généralement la température ambiante, de l'ordre de 20° C ;
c) avec :
Solution A : 1 cc = $27{,}2.10^{17}$ mol d'hydrocarbure (B. P. MCA) (*).
Solution B : 1 cc = $27{,}2.10^{17}$ mol de savon (stéarate de K). Les meilleures proportions sont : 1/2 cc A + 1/2 cc B + 4 cc éther pur + 10 cc eau.

On agite violemment par un courant d'air sortant d'un tube fin (diam. 1/4 mm), l'éther s'élimine et l'on obtient une solution limpide à fluorescence bleue.

On a donc pu réaliser la méthode de Beck en prenant quelques précautions, prises sans doute par cet auteur, mais non mentionnées.

On obtient un liquide homogène renfermant :

l'hydrocarbure — le savon — de l'eau — des traces d'éhter.

Lorsqu'il s'agit d'administrer un HCC (*) à un animal par la voie buccale, il convient parfaitement. Quand il s'agit de travaux d'embryologie expérimentale et de cytologie, il n'est pas utilisable. En effet,

(*) BP = benzopyrène.
MCA = méthylcholanthrène.
(**) HCC : Hydrocarbure cancérigène.

on a montré (Moricard) l'action de corps tensio-actifs sur le développement, et la tératogénèse par les anesthésiques, tel l'éther, est bien connue.

On a donc été amené à mettre au point des colloïdes d'HCC ne présentant pas de corps actifs hormis l'hydrocarbure utilisé.

II. — Préparation d'hydrocarbures cancérigènes, a l'état colloidal par dilution de solutions alcooliques

1. Dilution de solution d'hydrocarbures cancérigènes dans l'alcool. — On part de solutions à 2 p. 1.000 dans l'alcool.

Mode opératoire :

a) *Procédé initial* : A un cm³ de solution on ajoute goutte à goutte de l'eau distillée en agitant bien jusqu'à formation d'un louche. On redissout ce louche dans la quantité minima de solvant. On ajoute aussi rapidement que possible, en agitant fortement, une grande quantité d'eau (250 cm³).

Les micelles précipitent immédiatement ou après quelques heures, suivant la concentration de la solution utilisée.

On élimine le solvant par barbotage d'air à l'obscurité pendant 12 à 24 heures.

b) *Procédé rapide* : 1 cm³ de la solution alcoolique est additionné de 5 cm³ de solvant pur ; on ajoute brusquement 250 cm³ d'eau, puis on chasse le solvant par barbotage (deux ou trois jours).

Résultats :

La grandeur des micelles (estimée par la couleur de la lumière diffusée) est d'autant moindre :

1° que la concentration de la solution utilisée est plus faible ;
2° que l'addition d'eau a été plus rapide.

La stabilité des micelles varie en sens inverse de la durée du barbotage quand celui-ci est effectué à l'obscurité. Il est probable qu'il s'agit d'un effet stabilisant des molécules du solvant adsorbé autour de la micelle.

Nous avons également utilisé des hydrocarbures non cancérigènes.

Une solution de chrysène formée à partir d'une solution alcoolique de ce corps et où l'alcool n'avait été enlevé que grossièrement, s'est montrée stable pendant au moins 9 mois.

En revanche, un autre colloïde, de benzopyrène cette fois, après élimination soigneuse des traces d'alcool, flocula en 8 jours ; il est vrai que sa concentration était très élevée.

Exemple de préparations :

N° 1 : 2,5 cc de BP sol. alcoolique + 8 cc alcool, ensuite addition de 300 cc d'eau. Barbotage : 12 h. Concentration 16,6 mg par litre. Floculée 34 jours plus tard.
N° 2 : 2 cc BP sol. alcoolique + 250 cc d'eau. C = 16 mg par litre, barbotage 24 h.

La *fluorescence* est verte, nettement caractéristique du benzopyrène solide.

Notons que de la même façon on a obtenu des sols d'anthracène et de chrysène.

Teneur en alcool : suivant la durée du barbotage, elle varie entre 3 et 5 p. 1.000. Cette concentration n'a pas d'action sur les têtards d'amphibiens.

III. — Méthode par les ultrasons (*)

La préparation des colloïdes par les ultrasons est bien connue. Nous avons pensé que ce procédé pourrait être utile dans le cas des hydrocarbures cancérigènes.

On met dans une ampoule à fond plat de 10 cc, 0,2 cc d'une solution d'hydrocarbures dans l'huile d'olive avec 5 cc d'eau, additionnée ou non d'électrolytes, en vue d'injections.

L'ampoule est soumise 5 minutes au rayonnement ultrasonore d'un appareil caractérisé par :

épaisseur de quartz	3,65 mm
tension-au-secondaire	2.300 V
intensité courant HF	1 A

On obtient une émulsion très fine d'huile dans l'eau (ou dans le Ringer), les gouttelettes d'huile renfermant l'hydrocarbure)

On n'obtient pas un colloïde d'HCC proprement dit, mais le produit obtenu en a pratiquement les usages. Il ne contient que :

l'HCC, de l'huile et de l'eau.

Biologiquement, ce milieu est excellent, aussi bien comme milieu extérieur pour des embryons que comme liquide d'injection.

Dans ce dernier cas, la résorption est infiniment plus rapide que celle d'une phase huileuse homogène.

Malheureusement, dans les expériences longues, l'huile s'altère et ce n'est pas sans inconvénient.

Résumé des méthodes de préparation. — La méthode de Beck solubilise un HCC dans l'eau à l'aide d'un savon alcalin. Parfaite dans l'administration *per os* où le savon n'intervient pas, on ne peut s'en servir en embryologie et en cytologie.

Les ultrasons forment des émulsions d'huile d'olive

(*) Je remercie M. Loiseleur de m'avoir permis de préparer ces émulsions dans son laboratoire.

contenant l'HCC dans l'eau. Utilisable dans les expériences de courte durée.

C'est la dilution, dans certaines conditions, d'une solution alcoolique d'HCC qui donne la meilleure solution : milieu ne contenant que l'HCC, l'eau et des traces d'alcool. Ces traces d'alcool n'ont pas d'action sur le développement, surtout au début. Elles permettent des opérations sur l'HCC lui-même. Par irradiation, puis étude de l'action biologique, on a été conduit (Rémy) à mettre en évidence des dérivés successifs du benzopyrène. Les expériences ont été possibles, quelle que soit leur durée.

IV. — Quelques propriétés physico-chimiques des hydrosols d'hydrocarbures cancérigènes

Les hydrosols étudiés avec le plus de détails ont été préparés par la première méthode, dilution de la solution vraie, puis élimination du solvant. Ce sont d'eux que nous allons parler.

1º **Structure et grandeur des micelles.** — Les micelles sont constituées par des micro-cristaux, assez hétérogènes quant aux dimensions. La moyenne atteinte pour les cristaux est de l'ordre de 300 millimicrons.

2º **Fluorescence.** — L'examen en lumière ultraviolette montre une fluorescence verte caractéristique du benzopyrène solide comme on pouvait s'y attendre, les micelles étant des microcristaux.

3º **Stabilité de l'hydrosol.** — Les agents floculants agissent très difficilement : l'addition d'ammoniaque, d'acide chlorhydrique, d'acide nitrique, de nitrate ferrique, l'ébullition pendant 15 minutes ne provoquent pas la floculation immédiate, mais accélèrent seulement beaucoup le processus, qui a lieu en deux ou trois jours.

En particulier les liquides de Ringer et de Knoop ne provoquent pas la floculation, ce qui a un gros intérêt pour la technique biologique.

Nous attribuons cette grande stabilité à une couche, probablement monomoléculaire, de solvant adsorbé autour du microcristal.

4º **Action de la lumière (*).** — Etudiant les hydrosols, nous en avons trouvé un dont les propriétés étaient aberrantes. Il se caractérisait notamment par une stabilité inaccoutumée. Cherchant la raison de cette anomalie, nous nous sommes rappelé qu'il avait été irradié par un rayon de soleil pendant sa préparation, fait auquel nous n'avions pas attaché d'importance sur le moment. Nous avons pensé alors que l'irradiation avait sans doute provoqué une modification de certaines molécules des micelles de l'hydrosol, molécules qui stabiliseraient le colloïde. Nous avons alors étudié de plus près l'action de la lumière sur les suspensions d'hydrocarbures cancérigènes.

Trois facteurs paraissent intervenir à première vue :

la lumière,
l'oxygène apporté par barbotage,
les molécules du solvant qui restent toujours en petite quantité.

a) *La lumière* blanche s'est révélée aussi efficace, peut-être plus que le rayonnement UV d'une lampe à vapeur de mercure à pression moyenne.

On irradie alors (pendant 20 h., avec une lampe à fil tungstène de 500 W) 3 tubes contenant du benzopyrène colloïdal avec barbotage d'air. Ce barbotage empêchait en outre la température de s'élever trop fortement. On interpose différents filtres

T :	témoin non irradié		
T_1 :	irradiation par $3.300 < \lambda < 5.100$	λ_{max} 4.000	(bleu)
T_2 :	» par $4.200 < \lambda < 6.600$	λ_{max} 5.200	(vert)
T_3 :	» par $5.900 < \lambda <$ —	—	(rouge)

Au début de l'expérience, les trois tubes présentent la même fluorescence verte ; à la fin de l'expérience, le tube T_1 présente une fluorescence presque nulle alors que les tubes T_2 et T_3 ne montrent qu'une fluorescence très faiblement diminuée.

Les longueurs d'ondes de la bande de 4.000 Å sont donc nettement les plus efficaces. Ce sont elles qui doivent produire la transformation avec le meilleur rendement.

b) *Action de l'oxygène.* — On a étudié l'action de l'oxygène avec ou sans irradiation en présence de quantités variables de solvant.

Prenant pour test de formation du photo-dérivé la diminution de fluorescence du colloïde, nous avons fait une série d'essais pour savoir si l'oxygène seul ou la lumière seule suffisait, ou s'il fallait les deux.

On a fait plusieurs expériences portant sur 6 essais chacune.

1. irradiation lumière ordinaire			+	barbotage	+	alcool
2. »	»	»	+	»	sans	»
3. »	»	»	sans	»	+	»
4. »	»	»		»	sans	»
5. sans irradiation			+	»	+	»
6. »	»		+	»	sans	»

Examinés en lumière ultra-violette, on constate que :

L'addition de petite quantité d'alcool ne modifie pas ou augmente légèrement la fluorescence, nettement diminuée d'autre part.

Chaque fois que l'on a : irradiation + barbotage, la fluorescence est presque éteinte.

(*) Je remercie M. Latarjet qui m'a permis d'effectuer ces expériences dans son laboratoire.

Le barbotage seul et la lumière seule provoquent une légère diminution de la fluorescence, très légère dans le cas du barbotage seul. On peut donc conclure que l'action simultanée de la lumière et de l'oxygène est nécessaire pour produire la réaction. L'action inhibitrice de l'alcool doit s'expliquer par son oxydation qui accapare une partie de l'oxygène disponible.

c) *Etude de la réaction elle-même.* — L'examen plus attentif de la lumière de fluorescence nous a montré qu'outre la diminution de l'intensité lumineuse, il existait une variation de couleur : la fluorescence passait du vert (intense) au violet (très pâle) dans le cas du benzopyrène.

On sait que la fluorescence verte est caractéristique du solide, la fluorescence bleue de la solution moléculaire. Cela nous a fait penser qu'au cours de la réaction des molécules de benzopyrène des micelles étaient transformées en des molécules différentes hydrosolubles. Ceci est appuyé par le fait que la fluorescence est violette et non bleue et que cette évolution de la fluorescence s'observe par irradiation de la solution alcoolique.

Notons que la teinte jaunâtre observée en lumière blanche est créée par des produits de polymérisation sans intérêt pour le présent travail.

Pour mettre en évidence de façon plus probante la formation de composés hydrosolubles, nous avons, étudié la stabilité des colloïdes en fonction de la quantité de lumière qu'ils reçoivent en présence d'oxygène. Nous sommes parti de trois solutions colloïdales :

la première préparée avec une solution alcoolique de benzopyrène préparée depuis 6 mois et laissée à la lumière du jour ;
la deuxième préparée avec une solution toute récente ;
la troisième avec une solution acétonique vieille de benzopyrène (6 mois à l'obscurité) (solution saturée).

Avec la première nous avons obtenu tout d'abord une solution limpide qui n'a fini par précipiter un colloïde que quelques heures après. Le composé hydro soluble empêchait la précipitation d'une manière évidente.

Les deux autres solutions produisirent un colloïde immédiatement, surtout pour la troisième, très concentrée, et qui n'avait pas été photo-oxydée.

Pour chaque solution on fit une série de 6 tubes : le 1er tube n'est pas irradié, le second irradié 12 h. par 75 watts à 25 cm, le 3e deux fois 12 h., etc...

La stabilité du colloïde est estimée par l'intervalle de temps entre la fin de l'irradiation et le début de sa floculation. Le tableau des résultats montre que la floculation est d'autant plus faible et d'autant plus tardive que le colloïde a reçu plus de lumière. La proportion floculée a été estimée d'après la grandeur du dépôt qui se produisait au fond du tube. Nous n'avons pu utiliser de photomètre pour des raisons matérielles.

Conclusions. — Sous l'influence simultanée de la lumière et de l'oxygène, le benzopyrène est transformé en un dérivé hydrosoluble.

RÉSUMÉ. — La première partie de ce travail expose la préparation de solutions aqueuses colloïdales d'hydrocarbures polycycliques, en particulier de benzopyrène. Leur intérêt est de ne contenir aucun corps biologiquement actif hormis le corps étudié.

Dans la deuxième partie, on a donné quelques indications sur les propriétés physico-chimiques de ces colloïdes et précisé l'action simultanée de la lumière et de l'oxygène qui conduit à la formation d'un dérivé hydrosoluble.

DISCUSSION. — On n'a pas abordé l'étude chimique de ce dérivé, mais son pouvoir stabilisant très élevé vis-à-vis des micelles de benzopyrène non transformé, qui rappelle celui du solvant dans les colloïdes mal purifiés, permet de supposer qu'il possède un pôle hydrophobe qui s'accole à la micelle de benzopyrène, et un pôle hydrophile plongeant dans l'eau, phase dispersante.

Malgré la grande stabilité d'hydrocarbures comme le benzopyrène, qui doit nous rendre prudent quant à la nature de la transformation subie par ce corps quand il donne un dérivé hydrosoluble, il nous semble que les conditions de la réaction : lumière et oxygène, et son résultat : molécules hydrosolubles stabilisant les micelles, doit faire admettre un processus de photo-oxydation aboutissant à la fixation d'oxygène sur la molécule de benzopyrène.

BIBLIOGRAPHIE

BECK (S.). — *Nature*, London, n° 3862, 6 nov. 1943, p. 537.
MORICARD (R.), GOTHIE (S.) et DELMAS (A.). — *C. R. Ac. Sc.*, 1943, t. **217**, p. 357.
MORICARD (R.) et GOTHIE (S.). — *C. R. Soc. Biol.*, 1943, t. **137**, p. 670.
MORICARD (R.) et GOTHIE (S.). — *C. R. Soc. Biol.*, 1944, t. **138**, p. 439.
RÉMY (J.). — *C. R. Soc. Biol.*, 1946, t. **140**, p. 59.

Le Gérant : M. CHATELET.

Imprimé par R. BUSSIÈRE à Saint-Amand (Cher), France. — 13-11-1947.
Dépôt légal : 4e trimestre 1947.

Imprimerie R. Bussière, Saint-Amand-Montrond (Cher).